(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平9－106757

(43)公開日　平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl.⁶		識別記号	庁内整理番号	F I			技術表示箇所
H01J	9/02			H01J	9/02	B	
	1/30				1/30	B	
	31/12				31/12	C	
// C09D	11/00	PSZ		C09D	11/00	PSZ	

審査請求　未請求　請求項の数15　FD　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願平7－286343

(22)出願日　平成7年(1995)10月9日

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者　富田　佳紀
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

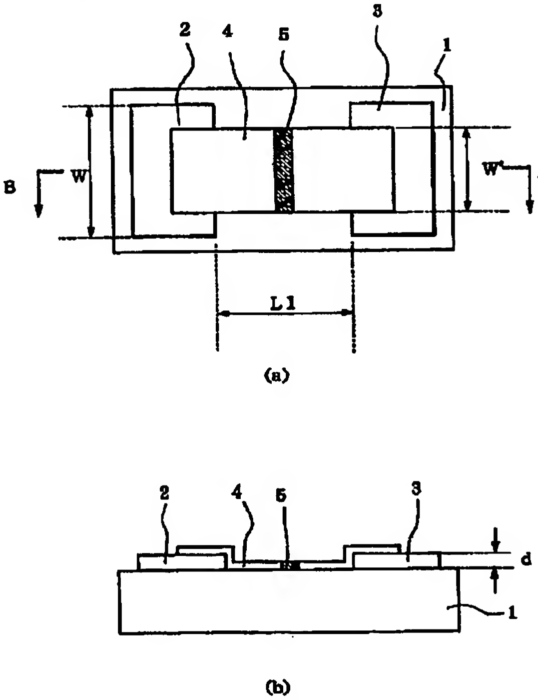
(74)代理人　弁理士　伊東　哲也　（外1名）

(54)【発明の名称】　電子放出素子、電子源、表示素子および画像形成装置の製造方法並びに電子放出部形成用材料

(57)【要約】

【課題】　本発明の目的は、電子放出部形成用薄膜の作製工程を半導体プロセスのみで行なうことは大面積ディスプレーには向かず、製造コストも高いという問題点を改善するものであり、電子放出特性の優れた電子放出素子、電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法を提供することにある。更に、電子放出素子として、膜厚が均一で良好な電子放出特性が得られる、電子放出部形成用材料を提供することにある。

【解決手段】　対向する電極間に電子放出部形成用の材料液滴を付与し、加熱焼成する工程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部形成工程を、陽イオン交換能を有する高分子を含む担体形成用の材料液滴を前記電極間に付与して担体を形成後、該担体上に有機金属化合物溶液を含む電子放出部形成用の材料液滴を付与して該担体に吸着させ、イオン交換することを特徴とする電子放出素子、電子源、表示素子および画像形成装置の製造方法並びに電子放出部形成用材料。



【特許請求の範囲】

【請求項１】　対向する電極間に電子放出部形成用の材料液滴を付与し、加熱焼成する工程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部形成工程を、陽イオン交換能を有する高分子を含む担体形成用の材料液滴を前記電極間に付与して担体を形成後、該担体上に有機金属化合物溶液を含む電子放出部形成用の材料液滴を付与して該担体に吸着させ、イオン交換することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項２】　前記有機金属化合物が下記式

【化１】

$$(R_2COO)_m M\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$$

（但し、Ｒ１、Ｒ２は炭素数１～４のアルキル基、ｌは２～４の整数、mは１～４の整数、ｎは０～２の整数、Mは金属を示す）で表わされる有機金属化合物を用いることを特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項３】　前記加熱焼成工程を酸素雰囲気または窒素雰囲気とすること特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項４】　前記第１の電子放出部形成用の材料液滴を対向する電極間に連続的に付与して、線状または面状の高分子膜を形成することを特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項５】　前記液滴を基板に付与する工程において、対向する一対の電極が複数個設けられた基板を用いて、それぞれの電極間に液滴を付与して基板上に複数個の電子放出素子を形成することを特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項６】　前記複数の電子放出素子を平行する２本の配線に対して梯子型に配列したことを特徴とする請求項５に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項７】　前記複数の電子放出素子を複数のマトリックス配線の交点に配列したことを特徴とする請求項５に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項８】　前記担体形成用の材料液滴の付与方法がインクジェット方式であることを特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項９】　前記電子放出部形成用の材料液滴の付与方法がインクジェット方式であることを特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項１０】　前記陽イオン交換能を有する高分子が主としてプロトン型を用いることを特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項１１】　前記電子放出素子が、表面伝導型電子放出素子であることを特徴とする請求項１に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項１２】　電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を請求項１ないし１１のいずれかに記載の方法で製造したことを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項１３】　電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体とを具備する表示素子の製造方法であって、該電子放出素子を請求項１ないし１１いずれかに記載の方法で製造したことを特徴とする画像形成部材の製造方法。

【請求項１４】　電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体と、外部信号に基づいて該素子へ印加する電圧を制御する駆動回路とを具備する画像形成装置の製造方法であって、該電子放出素子を請求項１ないし１１のいずれかに記載の方法で製造したことを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項１５】　対向する電極間に電子放出部を有する電子放出素子で、金属化合物を加熱焼成する過程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の電子放出部形成用材料が下記式

【化２】

$$(R_2COO)_m M\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$$

（但し、Ｒ１、Ｒ２は炭素数１～４のアルキル基、ｌは２～４の整数、mは１～４の整数、ｎは０～２の整数、Mは金属を示す）で表わされる有機金属錯体であることを特徴とする電子放出部形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子の製造方法に関し、更に詳しくは、該電子放出素子を用いた電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法並びに電子放出部形成用材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】従来より、電子放出素子として熱電子源と冷陰極電子源を用いた２種類が知られている。冷陰極電子源には電界放出型（以下、ＦＥと略す）、金属／絶縁層／金属型（以下ＭＩＭと略す）や、表面伝導型電子放出素子等がある。ＦＥ型の例としてはW．Ｐ．Ｄｙｋｅ＆W．Ｗ．Ｄｏｌａｎ、“Ｆｉｅｌｄ　ｅｍｉｓｓｉｏｎ”、Ａｄｖａｎｃｅ　ｉｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｐｈｙｓｉｃｓ、８、８９（１９５６）やＣ．Ａ．Ｓｐｉｎｄｔ、“Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　ｔｈｉｎ－ｆｉｌｍ　ｆｉｅｌｄ　ｅｍｉｓｓｉｏｎ　ｃａｔｈｏｄｅｓ　ｗｉｔｈ　ｍｏｌｙｂｄｅｎｉｕｍ　ｃｏｎｅｓ”、Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．、４７、５２４８（１９７６）等が知られている。

【０００３】ＭＩＭ型の例としてはＣ．Ａ．Ｍｅａｄ、”Ｏｐｅｒａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｔｕｎｎｅｌ－Ｅｍｉｓｓｉｏｎ　Ｄｅｖｉｃｅｓ”、Ｊ．Ａｐｐｌｙ．Ｐｈｙｓ．、３２、６４６（１９６１）等が知られている。

【０００４】表面伝導型電子放出素子の例としては、

M. I. Elinson、RadioEng. Electron Phys.、10、1290（1965）等がある。

【0005】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等によるSnO_2薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの［G. Dittmer：“Thin Solid Films”、9、317（1972）］、In_2O_3／SnO_2薄膜によるもの［M. Hartwell and C. G. Fonstad：”IEEE Trans. ED Conf.”、519（1975）］、カーボン薄膜によるもの［荒木久 他：真空、第26巻、第1号、22頁（1983）］等が報告されている。

【0006】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的な例として前述のM. ハートウェルの素子構成を図18に模式的に示す。同図において1は基板である。4は電子放出部を含む薄膜で、H型形状のパターンに、スパッタで形成された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォーミングと呼ばれる通電処理により電子放出部5が形成される。4は電子放出部を含む薄膜と呼ぶ。また図中の素子の長さL1は、0.5mm～1mm、素子の幅W1は、0.1mmである。

【0007】従来、これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行う前に電子放出部形成用薄膜6を予め通電フォーミングと呼ばれる通電処理によって電子放出部5を形成するのが一般的であった。

【0008】即ち、フォーミングとは前記電子放出部形成用薄膜6の両端に電圧を印加通電し、電子放出部形成用薄膜を局所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部5を形成することである。

【0009】尚、電子放出部5は電子放出部形成用薄膜6の一部に亀裂が発生しその亀裂付近から電子放出が行われる場合もある。

【0010】以下フォーミングにより発生した電子放出部を含む電子放出部形成用薄膜を電子放出部を含む薄膜4と呼ぶ。

【0011】前記フォーミング処理をした表面伝導型電子放出素子は、上述の電子放出部を含む薄膜4に電圧を印加し、素子に電流を流すことにより、上述の電子放出部5より電子を放出せしめるものである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述したように電子放出部形成用薄膜6は、有機金属化合物を有機溶媒に溶解した溶液を基板に塗布乾燥後、加熱焼成により有機成分を熱分解除去して金属もしくは金属酸化物としていた。電子放出部形成用薄膜6の作製工程を半導体プロセスのみで行なうことは大面積ディスプレーには向かず、製造コストも高いという問題点があった。

【0013】本発明の目的は、この様な従来技術の表面伝導型電子放出素子の製造方法の欠点を改善するものであり、電子放出特性の優れた電子放出素子、電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法を提供することにある。更に、電子放出素子として、膜厚が均一で良好な電子放出特性が得られる、電子放出部形成用材料を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を達成するために鋭意検討した結果、電子放出部形成工程を陽イオン交換能を有する高分子を含む担体形成用の材料液滴を前記電極間に付与して担体を形成後、該担体上に有機金属化合物溶液を含む電子放出部形成用の材料液滴を付与して該担体に吸着させ、イオン交換することによって、上記の問題を解決することができる本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち本発明の電子放出素子の製造方法は、対向する電極間に電子放出部形成用の材料液滴を付与し、加熱焼成する工程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部形成工程を、陽イオン交換能を有する高分子を含む担体形成用の材料液滴を前記電極間に付与して担体を形成後、該担体上に有機金属化合物溶液を含む電子放出部形成用の材料液滴を付与して該担体に吸着させて、イオン交換することを特徴とするものである。

【0016】本発明は、電子放出素子を用いた電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法並びに電子放出部形成用材料も包含する。

【0017】本発明の電子源の製造方法は、電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を本発明の前記電子放出素子の製造方法で製造したことを特徴とするものである。

【0018】本発明の表示素子の製造方法は、電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体とを具備する表示素子の製造方法であって、該電子放出素子を本発明の前記電子放出素子の製造方法で製造したことを特徴とするものである。

【0019】本発明の画像形成装置の製造方法は、電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体と、外部信号に基づいてを該素子へ印加する電圧を制御する駆動回路とを具備する画像形成装置の製造方法であって、該電子放出素子を本発明の前記電子放出素子の製造方法で製造したことを特徴とするものである。

【0020】本発明の電子放出部形成用材料は、対向する電極間に電子放出部を有する電子放出素子で、金属化合物を加熱焼成する過程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の電子放出部形成用材料が下記式

【0021】
【化3】
$(R_2COO)_m M\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$
（但し、R1、R2は炭素数1〜4のアルキル基、lは2〜4の整数、mは1〜4の整数、nは0〜2の整数、Mは金属を示す）で表わされる有機金属錯体であることを特徴とするものである。
【0022】以下、本発明をさらに詳細に説明する。
【0023】本発明の電子放出素子の製造方法では、電子放出部形成工程において、まず陽イオン交換能を有する高分子を含む担体形成用の材料液滴を基板上の電極間に付与して担体を形成する。また、必要に応じて乾燥、加熱硬化などの処理をして電極間に所望形状の担体を形成する。この付与形態として材料液滴を連続的に付与することによって、線状または面状の高分子膜を形成することが望ましい。
【0024】しかる後に、分子内にアミノ基および水酸基を有するアミノアルコールを有機金属化合物分子に配位させて容易に水に溶解する有機金属錯体などの金属塩溶液を主成分とする電子放出部形成用の材料液滴をインクジェットおよびバブルジェット方式（以下BJ方式と略す）などで吐出し、あるいは金属塩溶液中に浸漬し上記担体に金属を固定する。担体に金属を固定後、適当な雰囲気下でこれを加熱焼成して電子放出部形成用薄膜6を作製する。この加熱焼成工程を酸素雰囲気または窒素雰囲気として焼成しても良い。
【0025】この電子放出部形成用薄膜6の作製方法では、材料液滴の付与手段がインクジェットまたはBJ方式による作製方法が好ましい。
【0026】これらの担体形成と金属塩溶液吐出、浸漬とを独立に行なう方法はヘッド部分の耐久性、液滴の安定発生、電子放出部形成用薄膜6の形状、特性などの点から好ましい。
【0027】また、電子放出部形成用の材料に用いる金属塩としては、下記式
【0028】
【化4】
$(R_2COO)_m M\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$
（但し、R1、R2は炭素数1〜4のアルキル基、lは2〜4の整数、mは1〜4の整数、nは0〜2の整数、Mは金属を示す）で表わされる有機金属錯体を含有することで、比較的低温の加熱焼成によりフォーミングに適当な無機金属化合物とすることができる。
【0029】また、上記の陽イオン交換能を有する高分子が主にH（プロトン）型であることが好ましい。H型とすることで目的外の金属の汚染を防ぎ、目的とする金属塩とのイオン交換能を高くすることができる。また、イオン交換・吸着後は高分子に吸着させた金属イオン以外の余剰な金属塩、金属イオンは洗浄して除去することで、電子放出部形成用薄膜6の抵抗などの特性を一定にすることができる。
【0030】
【作用】本発明によれば、陽イオン交換能もしくは吸着能のある高分子を主成分とする担体形成用の材料液滴を吐出し、必要に応じて乾燥、加熱硬化などの処理をして電極間に所望形状の担体を形成する。電子放出部形成用の材料液滴には金属塩などのイオン性物質が含まれていないので、製造時の温度、湿度などの環境条件に影響されにくく、基板や電極上で一定の形状を形成し得る。また、つぎの工程においてもこの形状を保持するために必要に応じて乾燥や加熱硬化を行なうこともできる。
【0031】つぎに金属塩溶液を主成分とする電子放出部形成用の材料液滴を吐出もしくは電子放出部形成用材料溶液に浸漬処理する。上記担体中に金属イオンもしくは金属、金属錯体を拡散、担持させる。
【0032】このような2段階の形成方法をとることにより、適当な雰囲気下でこれを加熱焼成して形成した電子放出部形成用薄膜6の形状、特性などの再現性を改善することができる。
【0033】加熱焼成は、高分子膜などの有機物が分解する温度と時間および必要に応じて酸素、窒素などのガスを与えて該材料を金属無機酸化物または金属無機窒化物などの金属無機化合物からなる電子放出部形成用薄膜6とする。
【0034】つづいて通電フォーミング処理して電子放出部形成用薄膜6に電子放出部を形成して電子放出素子とする。
【0035】
【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。
【0036】本発明に用いられる電子放出部形成用の材料は、陽イオン交換能を有する高分子を主成分とする担体形成用材料と、有機金属錯体などの金属塩溶液を主成分とする電子放出部形成用材料を用いる。
【0037】陽イオン交換能、吸着能のある高分子を主成分とする担体形成用材料としては市販のイオン交換樹脂（例えばダウエックスなど）、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール（鹸化度が適当なもの）、アクリル酸共重合アクリルアミドゲルなどが好ましく用いることができる。これを適当な溶媒、一般には水系溶媒が好適に用いられるが酢酸ビニル等の場合には有機溶媒を添加した溶液とする。また溶液系ではなく分散系で用いても良い。
【0038】上記の担体形成用材料を基板に付与する手段は、液滴を形成し付与することが可能ならば任意の方法でよいが、特に微小な液滴を効率良く適度な精度で発生付与でき制御性も良好なインクジェット方式が便利である。インクジェット方式にはピエゾ素子等のメカニカルな衝撃により液滴を発生付与するものや、微小ヒータ等で液を加熱し突沸により液滴を発生付与するBJ方式があるが、何れの方式でも十ng程度〜数十μg程度ま

での微小液滴を再現性良く発生し基板に付与することができる。

【0039】一方、有機金属錯体などの金属塩溶液を主成分とする電子放出部形成用材料の主成分として、例えば下記式

【0040】

【化5】

$$(R_2\,COO)_m M\{NH_n\,(R_1\,OH)_{(3-n)}\}_l$$

（但し、R1、R2は炭素数1～4のアルキル基、lは2～4の整数、mは1～4の整数、nは0～2の整数、Mは金属を示す）で表わされる有機金属錯体を単独または複数含有した水溶液として用いる。

【0041】電子放出部形成用薄膜の主成分として有機金属化合物を使用するのは、これらを加熱焼成して金属あるいは金属酸化物などを得る工程において、有機成分を含まないハロゲン化物や無機酸塩では融点、沸点、昇華温度および分解温度が約1000℃であり、電子放出素子の基板として一般に用いられる基板のガラスやシリコンウエハおよび電極材料などの耐熱温度より高い場合があるからである。

【0042】インクジェットで液滴を吐出する場合の、該水溶液の金属濃度範囲は、用いる金属元素の種類や金属塩の種類によって最適な範囲が多少異なるが、一般には重量で0．01％以上5％以下の範囲が適当である。金属濃度が低すぎる場合、基板に所望の量の金属を付与するために多量の前記水溶液の液滴の付与が必要になり、その結果液滴付与に要する時間が長くなるのみならず、基板上に無用に大きな液溜りを生じてしまい所望の位置のみに金属を付与する目的が達成できなくなる。逆に前記溶液の金属濃度が高すぎると、基板に付与された液滴が後の工程で乾燥あるいは焼成される際に著しく不均一化し、その結果として電子放出部の導電膜が不均一になり電子放出素子の特性を悪化させる。

【0043】電子放出部形成用薄膜は、担体形成用材料もしくは電子放出部形成用材料のどちらかで形状を規定すればよく、本発明では担体形成用材料を一定形状に形成する。従って、電子放出部形成用材料はディッピングやスピンナによる塗布法でもよい。インクジェットで液滴を吐出する以外の場合の、溶液の金属濃度などはインクジェットの場合に準ずる。

【0044】また有機金属化合物を加熱焼成する過程で有機物が分解する温度と時間および必要に応じて酸素、窒素などのガスを与え、有機金属化合物を無機金属あるいは無機金属酸化物、無機金属窒化物などの金属無機化合物とし電子放出部形成用薄膜6とする。

【0045】金属塩や有機金属化合物の金属としては電圧印加により電子を放出しやすいもの、すなわち仕事関係の比較的低いもので且つ安定なもの、例えばPt、Pd、Ru等の白金族、Au、Ag、Cu、Cr、Ta、Fe、W、Pb、Zn、Sn、Hf、Y等の金属が挙げられる。

【0046】有機金属化合物において酢酸以外の有機成分としては一般式R（COO）$_k$で表されるカルボン酸が一般的である。

【0047】一般式（I）においてR（COO）$_k$のk＝1の具体的な例としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸などである。k＝2の具体的な例としてはコハク酸、マロン酸、アジピン酸などである。k＝3の具体的な例としてはプロパン−1、2、3−トリカルボン酸などである。〔文献：V．Lippmann、Ber、12．1650（1879）〕
k＝4の具体的な例としてはブタン−1、2、3、4−テトラカルボン酸などである。〔文献：W．Bertram、Ber、36、329（1903）〕〔文献：W．Auwers、A．Jacob、Ber、27、1126（1894）〕
有機金属化合物としてはこれらカルボン酸の金属塩であるが、金属イオンの価数により1つの金属にたいして結合するカルボン酸は1から4まで変化する。

【0048】例えば銀の場合には酢酸銀は酢酸11等量にたいして銀1等量が一般的であるし、パラジウムの場合には酢酸パラジウムはパラジウム1等量にたいして酢酸2等量が一般的であることはよく知られている。

【0049】またイットリウム（Y）は三酢酸塩を、鉛（Pb）は四酢酸鉛を形成することはよく知られている。

【0050】また、k＝2以上のポリカルボン酸イオンと価数が2以上の金属イオンでカルボン酸金属塩を形成する場合には、例えばk＝2のマロン酸（イオン）とパラジウム（イオン）との場合、$(CH_2(COO)_2)Pd$で表されるようにマロン酸1等量にたいしてパラジウム1等量である。またこの分子式はみかけの比を示しているにすぎず、マロン酸の2つのカルボキシシル基が同一のパラジウム原子と結合しているとは限らない。すなわち、1個のパラジウムに隣接する2つのマロン酸のカルボキシル基が1個ずつ結合していても構わない。例えば、

【0051】

【化6】

$$[-OOCCH_2COO-Pd-OOCCH_2COO-]$$

で表される。

【0052】k＝3のプロパン−1、2、3−トリカルボン酸（イオン）とパラジウム（イオン）の場合には$(OOCCH_2CH(COO)CH_2COO)_{2/3}Pd$となり金属1等量にたいして、mは必ずしも整数とは限らない。

【0053】有機金属化合物として上記カルボン酸以外ではアミン錯体、アルキルホスフィン錯体などの錯体、キレート錯体などが挙げられる。

【0054】上記したカルボン酸金属塩以外では金属ハ

ロゲン化物や硝酸や硫酸塩などの無機塩をもちいることができる。どのような金属塩を用いるかは、対向する素子電極の材質、形状、配置に金属塩の安定性などを加味して選択する。

【0055】上記手段で基板に付与された有機金属化合物溶液は乾燥、焼成工程を経て導電性無機微粒子膜とすることにより、基板上に電子放出のための無機微粒子膜を形成する。なおここで述べる微粒子膜とは複数の微粒子が集合した膜であり、微視的に微粒子が個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互いに隣接あるいは重なり合った状態（島状も含む）の膜をさす。また微粒子膜の粒径とは、前記状態で粒子形状が認識可能な微粒子についての径を意味する。

【0056】乾燥工程は通常用いられてる自然乾燥、送風乾燥、熱乾燥等を用いればよい。焼成工程は電気炉や赤外線加熱炉などが一般的である。乾燥工程と焼成工程とは必ずしも区別された別工程として行う必要はなく、連続して同時に行ってもかまわない。有機金属化合物は一般に絶縁性であり、このままでは以下に述べるフォーミングという電気的処理を行なえない。よって加熱焼成して金属もしくは金属無機化合物とするのであるが、加熱焼成時に有機物が９０％以上分解する温度と時間および必要に応じて酸素、窒素などのガスを与え、有機金属化合物の９０％以上を無機金属あるいは無機金属酸化物、無機金属窒化物などの金属無機化合物とすることが必要である。９０％以上である理由はこの範囲内であれば電気抵抗が低くなり、フォーミング処理を行なえるからである。また残りの部分（１０％以下の成分）は有機物もしくはH_2O、CO、NO_xなどであるが、金属によってはこれらを吸着、吸蔵、配位して完全に除去することは不可能な場合がある。これらの残査は存在しないほうが好ましいが、フォーミング処理が可能な電気抵抗にすることが目的なので存在してもかまわない。

【0057】また加熱焼成により得られる金属もしくは金属無機化合物は後述するように微粒子分散体からなる薄膜であることが多い。

【0058】以下に本発明にかかわる表面伝導型電子放出素子の基本的な構成、製造方法、およびその特徴について、説明する。

【0059】本発明を適用しうる表面伝導型電子放出素子の基本的な構成には大別して、平面型及び垂直型の２つの構成が上げられる。

【0060】まず、表面伝導型電子放出素子について説明する。

【0061】図１は本発明を適用可能な表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式図であり、図１（ａ）は平面図、図１（ｂ）は断面図である。

【0062】図１において、１は基板、２、３は素子電極、４は電子放出部を含む薄膜、５は電子放出部である。基板１としては、石英ガラス、Ｎａ等の不純物含有量を減少したガラス、青板ガラス、青板ガラスにスパッタ法等により形成したSiO_2を積層したガラス基板等及びアルミナ等のセラミックス及びＳｉ基板等を用いることができる。

【0063】対向する素子電極２、３の材料としては、一般的な導体材料を用いることができる。これは例えばＮｉ，Ｃｒ，Ａｕ，Ｍｏ，Ｗ，Ｐｔ，Ｔｉ，Ａｌ，Ｃｕ，Ｐｄ等の金属或は合金およびＰｄ，Ａｇ，Ａｕ，ＲｕＯ２，Ｐｄ－Ａｇ等の金属或は金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、Ｉｎ２Ｏ３－ＳｎＯ２等の透明導電体およびポリシリコン等の半導体材料等より適宜選択することができる。素子電極間隔Ｌ１、素子電極長さＷ、電子放出部を含む薄膜４の形状等は、応用される形態等を考慮して設計される。素子電極間隔Ｌは、好ましくは、数千Åから数百μｍの範囲とすることができ、より好ましくは、素子電極間に印加する電圧等を考慮して数μｍから数十μｍの範囲とすることができる。

【0064】素子電極長さＷは、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数μｍから数百μｍの範囲とすることができる。素子電極２、３の膜厚ｄは、数百Åから数μｍの範囲とすることができる。

【0065】尚、図１に示した構成だけでなく、基板１上に、電子放出部を含む薄膜４、対向する素子電極２、３の順に積層した構成とすることもできる。

【0066】電子放出部を含む薄膜４には、良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましく、その膜厚は、素子電極２、３へのステップカバレージ、素子電極２、３間の抵抗値及び後述する通電フォーミング条件等を考慮して、適宜設定されるが、通常は数Åから数千Åの範囲とすることが好ましく、より好ましくは１０Åより５００Åの範囲とするのが良い。その抵抗値は、R_Sが10^2から10^7 Ω／□の値である。なおR_Sは、厚さがｔ、幅がｗで長さが１の薄膜の抵抗Ｒを、$R=R_S$（l／w）とおいたときに現れる。本願明細書において、フォーミング処理については、通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、膜に亀裂を生じさせて高抵抗状態を形成する処理を包含するものである。

【0067】導電性薄膜４を構成する材料は、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ等の白金族、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｗ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｓｎ、等の金属、PdO、SnO_2、PbO、Sb_2O_3等の金属酸化物、ZrB_2、YB_4、等の金属硼素化物、ＴａＣ、WC等の金属炭化物等の中から適宜選択される。

【0068】ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造は、微粒子がここに分散配置した状態あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態（いくつかの微粒子が集合し、全体として島状　造を形成している場合も含む）をとってい

る。微粒子の粒径は、数Åから数千Åの範囲、好ましくは１０Åから２００Åの範囲である。

【００６９】なお、本明細書では頻繁に「微粒子」という言葉を用いるので、その意味について説明する。

【００７０】小さな粒子を「微粒子」と呼び、これよりも小さなものを「超微粒子」と呼ぶ。「超微粒子」よりもさらに小さく原子の数が数百個程度以下のものを「クラスター」と呼ぶことは広く行われている。

【００７１】しかしながら、それぞれの境は厳密なものではなく、どの様な性質に注目して分類するかにより変化する。また「微粒子」と「超微粒子」を一括して「微粒子」と呼ぶ場合もあり、本明細書中での記述はこれに沿ったものである。

【００７２】「実験物理学講座１４　表面・微粒子」（木下是雄　編、共立出版　１９８６年9月１日発行）において、第１９５頁２２～２６行には次のように記載されている。

【００７３】「本稿で微粒子と言うときにはその直径がだいたい２～３μm程度から１０nm程度までとし、特に超微粒子と言うときは粒径が１０nm程度から２～３nm程度までを意味することにする。両者を一括して単に微粒子と書くこともあってけっして厳密なものではなく、だいたいの目安である。粒子を構成する原子の数が２個から数十～数百個程度の場合はクラスターと呼ぶ」

付言すると、新技術開発事業団の”林・超微粒子プロジェクト”での「超微粒子」の定義は、粒径の下限はさらに小さく、次のようなものであった。

【００７４】「創造科学技術推進制度の”超微粒子プロジェクト”（１９８１～１９８６）では、粒子の大きさ（径）がおよそ１～１００nmの範囲のものを”超微粒子”（ｕｌｔｒａ　ｆｉｎｅ　ｐａｒｔｉｃｌｅ）と呼ぶことにした。すると１個の超微粒子はおよそ１００～10^8個くらいの原子の集合体という事になる。原子の尺度でみれば超微粒子は大～巨大粒子である。」（「超微粒子－創造科学技術－」林主税、上田良二、田崎明編；三田出版　１９８８年　第2頁１～４行）「超微粒子よりさらに小さいもの、すなわち原子が数個～数百個で構成される１個の粒子は、ふつうクラスターと呼ばれる」（同書第2頁１２～１３行目）。

【００７５】上記のような一般的な呼び方をふまえて、本明細書において「微粒子」とは多数の原子・分子の集合体で、粒径の下限は数Å～１０Å程度、上限は数μm程度のものを指すこととする。

【００７６】電子放出部５は、電子放出部を含む薄膜４の一部に形成された高抵抗の亀裂により構成され、導電性薄膜４の膜厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング等の手法等に依存したものとなる。電子放出部５の内部には、数Åから数百Åの範囲の粒径の導電性微粒子が依存する場合もある。この導電性微粒子は、電子放出部を含む薄膜４を構成する材料の元素の一部、あるいは全ての元素を含有するものとなる。電子放出部５及びその近傍の電子放出部を含む薄膜４には、炭素及び炭素化合物を有することもできる。

【００７７】次に、垂直型表面伝導型電子放出素子について説明する。

【００７８】図６は、本発明の表面伝導型電子放出素子を適用できる垂直型表面伝導型電子放出素子の一例を示す模式図である。

【００７９】図６においては、図１に示した部位と同じ部位には図１に付した符号と同一の符号を付している。６１は、段差形成部である。基板１、素子電極２及び３、電子放出部を含む薄膜４、電子放出部５は、前述した平面型表面伝導型電子放出素子の場合と同様の材料で構成することができる。段差形成部６１は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等で形成されたSiO_2等の絶縁性材料で構成することができる。段差形成部６１の膜厚は、先に述べた平面型表面伝導型電子放出素子の素子電極間隔Ｌ１に対応し、数千Åから数十μmの範囲とすることができる。この膜厚は、段差形成部の製法、および、素子電極間に印加する電圧を考慮して設定されるが、数百Åから数μmの範囲が好ましい。

【００８０】電子放出部を含む薄膜４は、素子電極２及び３と段差形成部６１作成後に、該素子電極２、３の上に積層される。電子放出部５は、図２においては、段差形成部６１に形成されているが、作成条件、フォーミング条件等に依存し、形状、位置ともこれに限られるものでない。

【００８１】上述の表面伝導型電子放出素子の製造方法としては様々な方法があるが、その一例を図２に模式的に示す。

【００８２】以下、図１及び図２を参照しながら製造方法の一例について説明する。図２においても、図１に示した部位と同じ部位には図１に付した符号と同一の符号を付している。

【００８３】１）基板１を洗剤、純水および有機溶剤等を用いて十分に洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により素子電極材料を堆積後、例えばフォトリソグラフィー技術を用いて基板１上に素子電極２、３を形成する（図２（ａ））。

【００８４】２）素子電極２、３を設けた基板１に、有機金属溶液を塗布して、有機金属薄膜を形成する。有機金属溶液には、前述の電子放出部を含む薄膜４の材料の金属を主元素とする有機金属化合物の溶液を用いることができる。有機金属薄膜を加熱焼成処理し、リフトオフ、エッチング等によりパターニングし、電子放出部形成用薄膜６を形成する（図２（ｂ））。ここでは、有機金属溶液の塗布法を挙げて説明したが、導電性薄膜４の形成法はこれに限られるものではなく、真空蒸着法、スパッタ法、化学的気相堆積法、ディッピング法、スピンナー法等を用いることもできる。

【００８５】3）つづいて、フォーミング工程を施す。このフォーミング工程の方法の一例として通電処理による方法を説明する。素子電極２、３間に不図示の電源を用いて、通電を行うと、電子放出部を含む薄膜４の部位に、構造の変化した電子放出部５が形成される（図２（ｃ））。通電フォーミングによれば電子放出部形成用薄膜６を局所的に破壊、変形もしくは変質等の構造の変化した部位が形成される。該部位が電子放出部５を構成する。通電フォーミングの電圧波形の例を図４に示す。

【００８６】電圧波形は、パルス波形が好ましい。これにはパルス波高値を定電圧としたパルスを連続的に印加する図４に示した手法とパルス波高値を増加させながら電圧パルスを印加する図４（ｂ）に示した手法がある。

【００８７】図４（ａ）におけるＴ１及びＴ２は電圧波形のパルス幅とパルス間隔である。通常Ｔ１は１μ秒～１０ｍ秒、Ｔ２は、１０μ秒～１００ｍ秒の範囲で設定される。三角波の波高値（通電フォーミング時のピーク電圧）は、表面伝導型電子放出素形態に応じて適宜選択される。このような条件のもと、例えば、数秒から数十分間電圧を印加する。パルス波形は三角波に限定されるものではなく、矩形波など所望の波形を採用することができる。

【００８８】図４（ｂ）におけるＴ１及びＴ２は、図４（ａ）に示したのと同様とすることができる。三角波の波高値（通電フォーミング時のピーク電圧）は、例えば０．１Ｖステップ程度ずつ、増加させることができる。

【００８９】通電フォーミング処理の終了は、パルス間隔Ｔ２中に、電子放出部形成用薄膜６を局所的に破壊、変形しない程度の電圧を印加し、電流を測定して検知することができる。例えば０．１Ｖ程度の電圧印加により流れる素子電流を測定し、抵抗値を求めて、１Ｍオーム以上の抵抗を示した時、通電フォーミングを終了させる。

【００９０】4）フォーミングを終えた素子には活性化工程と呼ばれる処理を施すのが好ましい。活性化工程とは、この工程により、素子電流Ｉｆ、放出電流Ｉｅが、著しく変化する工程である。

【００９１】活性化工程は、例えば、有機物質のガスを含有する雰囲気下で、通電フォーミングと同様に、パルスの印加を繰り返すことで行うことができる。この雰囲気は例えば油拡散ポンプやロータリーポンプなどを用いて真空容器内を排気した場合に雰囲気内に残留する有機ガスを利用して形成することができる他、イオンポンプなどにより一旦十分に排気した真空中に適当な有機物質のガスを導入することによっても得られる。このときの好ましい有機物質のガス圧は、前述の応用の形態、真空容器の形状や、有機物質の種類などにより異なるため場合に応じ適宜設定される。適当な有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることができ、具体的には、メタン、エタン、プロパンなど$C_n H_{2n+2}$で表される飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなど$C_n H_{2n}$等の組成式で表される不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミン、エチルアミン、フェノール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が使用できる。この処理により、雰囲気中に存在する有機物質から、炭素あるいは炭素化合物が素子上に堆積し、素子電流Ｉｆ、放出電流Ｉｅが、著しく変化するようになる。

【００９２】活性化工程の終了判定は素子電流Ｉｆと放出電流Ｉｅを測定しながら、適宜行う。なお、パルス幅、パルス間隔、パルス波高値などは適宜設定される。

【００９３】炭素及び炭素化合物とは、グラファイト（いわゆるＨＯＰＧ，ＰＧ，ＧＣを包含する、ＨＯＰＧはほぼ完全なグラファイトの結晶構造、ＰＧは結晶粒が２００Å程度で結晶構造がやや乱れたもの、ＧＣは結晶粒が２０Å程度になり結晶構造の乱れがさらに大きくなったものを指す。）非晶質カーボン（アモルファスカーボン及び、アモルファスカーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を指す）であり、その膜厚は、５００Å以下の範囲とするのが好ましい。

【００９４】5）このような工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、真空容器内の有機物質排気する工程である。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソープションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることが出来る。

【００９５】前記活性化の工程で、排気装置として油拡散ポンプを用い、これから発生するオイル成分に由来する有機ガスを用いた場合は、この成分の分圧を極力低く抑える必要がある。真空容器内の有機成分の分圧は、上記の炭素及び炭素化合物がほぼ新たに堆積しない分圧で1×10^{-8}Ｔｏｒｒ以下が好ましく、さらには1×10^{-10}Ｔｏｒｒ以下が特に好ましい。さらに真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱して、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱条件は８０～２００℃で５時間以上が望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により適宜選ばれる条件により行う。真空容器内の圧力は極力低くすることが必要で、$1\sim3\times10^{-7}$Ｔｏｒｒ以下が好ましく、さらに1×10^{-8}Ｔｏｒｒ以下が特に好ましい。

【００９６】安定化工程を行った後の駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ま

しいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されていれば、真空度自体は多少低下しても十分安定な特性を維持することが出来る。このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、結果として素子電流Ｉｆ、放出電流Ｉｅが、安定する。

【００９７】上述した工程を経て得られた本発明を適用可能な電子放出素子の基本特性について図３、図５を参照しながら説明する。

【００９８】図３は、真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真空処理装置は測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。図３においても、図１に示した部位と同じ部位には図１に付した符号と同一の符号を付している。図３において、３５は真空容器である。真空容器３５内には電子放出素子が配されている。即ち、１は電子放出素子を構成する基体であり、２及び３は素子電極、４は電子放出部を含む薄膜、５は電子放出部である。３０は素子電極２・３間の電子放出部を含む薄膜４を流れる素子電流Ｉｆを測定するための電流計、３１は電子放出素子に素子電圧Ｖｆを印加するための電源、３２は素子の電子放出部５より放出される放出電流Ｉｅを測定するための電流計である。３３はアノード電極３４に電圧を印加するための高圧電源、３４は素子の電子放出部より放出される放出電流Ｉｅを捕捉するためのアノード電極である。一例として、アノード電極の電圧を１ｋＶ～１０ｋＶの範囲とし、アノード電極と電子放出素子との距離Hを２mm～８mmの範囲として測定を行うことができる。

【００９９】真空容器３５内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気中での測定評価を行えるようになっている。排気ポンプは、ターボポンプ、ロータリーポンプからなる通常の高真空装置系と更に、イオンポンプ等からなる超高真空装置系とにより構成されている。ここに示した電子源基板を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより２００度まで加熱できる。従って、この真空処理装置を用いると、前述の通電フォーミング以降の工程も行うことができる。

【０１００】図５は図３に示した真空処理装置を用いて測定された放出電流Ｉｅ、素子電流Ｉｆと素子電圧Ｖｆの関係を模式的に示した図である。図５においては、放出電流Ｉｅが素子電流Ｉｆに比べて著しく小さいので、任意単位で示している。尚、縦、横軸ともリニアスケールである。

【０１０１】図５からも明らかなように、本発明を適用可能な表面伝導型電子放出素子は、放出電流Ｉｅに関して対する三つの特徴的特性を有する。

【０１０２】即ち、（ｉ）本素子はある電圧（しきい値電圧と呼ぶ、図５中のＶｔｈ）以上の素子電圧を印加すると急激に放出電流Ｉｅが増加し、一方しきい値電圧Ｖｔｈ以下では放出電流Ｉｅがほとんど検出されない。つまり、放出電流Ｉｅに対する明確なしきい値電圧Ｖｔｈを持った非線形素子である。

【０１０３】（ｉｉ）放出電流Ｉｅが素子電圧Ｖｆに単調増加依存するため、放出電流Ｉｅは素子電圧Ｖｆで制御できる。

【０１０４】（ｉｉｉ）アノード電極３４に捕捉される放出電荷は、素子電圧Ｖｆを印加する時間に依存する。すなわち、アノード電極３４に捕捉される電荷量は、素子電圧Ｖｆを印加する時間により制御できる。

【０１０５】以上の説明により理解されるように、本発明を適用可能な表面伝導型電子放出素子は、入力信号に応じて、電子放出特性を容易に制御できることになる。この性質を利用すると複数の電子放出素子を配して構成した電子源、画像形成装置等、多方面への応用が可能となる。

【０１０６】図５においては、素子電流Ｉｆが素子電圧Ｖｆに対して単調増加する（以下、「ＭＩ特性」という。）例を実線に示した。素子電流Ｉｆが素子電圧Ｖｆに対して電圧制御型負性抵抗特性（以下、「ＶＣＮＲ特性」という。）を示す場合もある（不図示）。また、これら特性は、前述の工程を制御することで制御できる。本発明を適用可能な電子放出素子の応用例について以下に述べる。本発明を適用可能な表面伝導型電子放出素子の複数個を基板上に配列し、例えば電子源あるいは、画像形成装置が構成できる。

【０１０７】電子放出素子の配列については、種々のものが採用できる。

【０１０８】一例として、並列に配置した多数の電子放出素子の個々を両端で接続し、電子放出素子の行を多数個配し（行方向と呼ぶ）、この配線と直行する方向（列方向と呼ぶ）で、該電子放出素子の上方に配した制御電極（グリッドとも呼ぶ）により、電子放出素子からの電子を制御駆動するはしご状配置のものがある。これとは別に、電子放出素子をX方向およびY方向に行列状に複数配し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の一方を、X方向の配線に共通に接続し、同じ列に配された複数の電子放出素子の電極の他方を、Y方向の配線に共通に接続するものが挙げられる。このようなものは所謂単純マトリクス配置である。まず単純マトリクス配置について以下に詳述する。

【０１０９】本発明を適用可能な表面伝導型電子放出素子については、前述したとおり（ｉ）ないし（ｉｉｉ）の特性がある。即ち、表面伝導型電子放出素子からの放出電子は、しきい値電圧以上では、対向する素子電極間に印加するパルス状電圧の波高値と巾で制御できる。一方、しきい値電圧以下では、殆ど放出されない。この特性によれば、多数の電子放出素子を配置した場合においても、個々の素子に、パルス状電圧を適宜印加すれば、入力信号に応じて、表面伝導型電子放出素子を選択して

電子放出量を制御できる。

【０１１０】以下この原理に基づき、本発明を適用可能な電子放出素子を複数配して得られる電子源基板について、図７を用いて説明する。図７において、７１は電子源基板、７２はX方向配線、７３はY方向配線である。７４は表面伝導型電子放出素子、７５は結線である。尚、表面伝導型電子放出素子７４は、前述した平面型あるいは垂直型のどちらであってもよい。

【０１１１】m本のX方向配線７２はＤＸ１，ＤＸ２，・・・ＤＸmからなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設定される。Y方向配線７３はＤＹ１，ＤＹ２，・・・ＤＹnのn本の配線よりなり、X方向配線７２と同様に形成される。これらm本のX方向配線７２とn本のY方向配線７３との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電気的に分離している（m，nは、共に正の整数）。

【０１１２】不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成されたSiO_2等で構成される。例えば、X方向配線７２を形成した基板７１の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線７２とY方向配線７３の交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が適宜設定される。X方向配線７２とY方向配線７３は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【０１１３】表面伝導型放出素子７４を構成する一対の電極（不図示）は、m本のX方向配線７２とn本のY方向配線７３と、導電性金属等からなる結線７５によって電気的に接続されている。

【０１１４】配線７２と配線７３を構成する材料、結線７５を構成する材料、結線７５を構成する材料、及び一対の素子電極を構成する材料はその構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。X方向配線７２には、X方向に配列した表面伝導型放出素子７４の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線７３には、Y方向に配列した表面伝導型放出素子７４の各列を入力信号に応じて、変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【０１１５】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【０１１６】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて　成した画像形成装置について、図８と図９及び図１０を用いて説明する。図８は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図９は、図８の画像形成装置に使用される蛍光膜の模式図である。図１０はＮＴＳＣ方式のテレビ信号に応じて表示を行うための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【０１１７】図８において、７１は電子放出素子を複数配した電子源基板、８１は電子源基板７１を固定したリアプレート、８６はガラス基板８３の内面に蛍光膜８４とメタルバック８５等が形成されたフェースプレートである。８２は支持枠であり該支持枠８２には、リアプレート８１、フェースプレート８６がフリットガラス等を用いて接続されている。８８は外囲器であり、例えば大気中あるいは、窒素中で、４００～５００度の温度範囲で１０分以上焼成することで、封着して構成される。

【０１１８】７４、は図１における電子放出部１に相当する。７２、７３は表面伝導型電子放出素子の一対の素子電極と接続されたX方向配線及びY方向配線である。

【０１１９】外囲器８８は上述の如く、フェースプレート８６、支持枠８２、リアプレート８１で構成される。リアプレート８１は主に基板７１の強度を補強する目的で設けられるため、基板７１自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート８１は不要とすることができる。即ち、基板７１に直接支持枠８２を封着し、フェースプレート８６、支持枠８２及び基板７１で外囲器８８を構成しても良い。一方、フェースプレート８６、リアプレート８１間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器８８の構成することもできる。

【０１２０】図９は、蛍光膜を示す模式図である。蛍光膜８４は、モノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導電材９１と蛍光体９２とから構成することができる。ブラックストライプ、ブラックマトリクスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体９２間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜８４における外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、導電性があり、光の透過及び反射が少ない材料を用いることができる。

【０１２１】ガラス基板９３に蛍光体を塗布する方法はモノクローム、カラーによらず、沈殿法、印刷法等が採用できる。蛍光膜８４の内面側には、通常メタルバック８５が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート８６側へ鏡面反射することにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体を保護すること等である。メタルバック

は、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理（通常、「フィルミング」と呼ばれる）を行い、その後Ａ１を真空蒸着等で堆積することで作製できる。

【０１２２】フェースプレート８６には、更に蛍光膜８４の導電性を高めるため、蛍光膜８４の外面側に透明電極（不図示）を設けてもよい。

【０１２３】前述の封着を行う際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【０１２４】図８に示した画像形成装置は、例えば以下のようにして製造される。

【０１２５】外囲器８８は、前述の安定化工程と同様に、適宜加熱しながら、イオンポンプ、ソープションポンプなどのオイルを使用しない排気装置により不図示の排気管を通じて排気し、10^{-7}Ｔｏｒｒ程度の真空度の有機物質の十分少ない雰囲気にした後、封止が成される。外囲器８８の封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理をおこなうこともできる。これは、外囲器８８の封止を行う直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱等を用いた加熱により、外囲器８８内の所定の位置（不図示）に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常Ｂａ等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、たとえば1×10^{-5}ないしは1×10^{-7}Ｔｏｒｒの真空度を維持するものである。ここで、表面伝導型電子放出素子のフォーミング処理以降の工程は、適宜設定できる。

【０１２６】次に、単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した表示パネルに、ＮＴＳＣ方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行う為の駆動回路の構成例について、図１０を用いて説明する。図１０において、１０１は画像表示パネル、１０２は走査回路、１０３は制御回路、１０４はシフトレジスタである。１０５はラインメモリ、１０６は同期信号分離回路、１０７は変調信号発生器、ＶｘおよびＶａは直流電圧源である。

【０１２７】表示パネル１０１は、端子Ｄｏｘ１ないしＤｏｘｍ、端子Ｄｏｙ１ないしＤｏｙｎ、及び高圧端子Ｈｖを介して外部の電気回路と接続している。端子Ｄｏｘ１ないしＤｏｘｍには、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、Ｍ行Ｎ列の行列状にマトリクス配線された表面伝導型電子放出素子群を一行（Ｎ素子）ずつ順次駆動する為の走査信号が印加される。

【０１２８】端子Ｄｙ１ないしＤｙｎには、前記走査信号により選択された一行の表面伝導型電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。高圧端子Ｈｖには、直流電圧源Ｖａより、例えば１０Ｋ［Ｖ］の直流電圧が供給されるが、これは表面伝導型電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為の加速電圧である。

【０１２９】走査回路１０２について説明する。同回路は、内部にＭ個のスイッチング素子を備えたもので（図中、Ｓ１ないしＳｍで模式的に示している）ある。各スイッチング素子は、直流電圧源Ｖｘの出力電圧もしくは０［Ｖ］（グランドレベル）のいずれか一方を選択し、表示パネル１０１の端子Ｄｘ１ないしＤｘｍと電気的に接続される。Ｓ１ないしＳｍの各スイッチング素子は、制御回路１０３が出力する制御信号Ｔｓｃａｎに基づいて動作するものであり、例えばＦＥＴのようなスイッチング素子を組み合わせる事により構成する事ができる。

【０１３０】直流電圧源Ｖｘは、本例の場合には表面伝導型電子放出素子の特性（電子放出しきい値電圧）に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【０１３１】制御回路１０３は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行われるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路１０３は、同期信号分離回路１０６より送られる同期信号Ｔｓｙｎｃに基づいて、各部に対してＴｓｃａｎおよびＴｓｆｔおよびＴｍｒｙの各制御信号を発生する。

【０１３２】同期信号分離回路１０６は、外部から入力されるＮＴＳＣ方式のテレビ信号から、同期信号成分と輝度信号成分とを分離する為の回路で、一般的な周波数分離（フィルター）回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路１０６により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上、Ｔｓｙｎｃ信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分を便宜上ＤＡＴＡ信号と表した。該ＤＡＴＡ信号はシフトレジスタ１０４に入力される。

【０１３３】シフトレジスタ１０４は、時系列的にシリアルに入力される前記ＤＡＴＡ信号を、画像の１ライン毎にシリアル／パラレル変換するためのもので、前記制御回路１０３より送られる制御信号Ｔｓｆｔに基づいて動作する（すなわち、制御信号Ｔｓｆｔは、シフトレジスタ１０４のシフトクロックであると言うこともできる）。シリアル／パラレル変換された画像１ライン分（電子放出素子Ｎ素子分の駆動データに相当）のデータは、Ｉｄ１ないしＩｄｎのＮ個の並列信号として前記シフトレジスタ１０４より出力される。

【０１３４】ラインメモリ１０５は、画像１ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路１０３より送られる制御信号Ｔｍｒｙに従って適宜Ｉｄ１ないしＩｄｎの内容を記憶する。記憶された内容は、Ｉ’ｄ１ないしＩ’ｄｎとして出力され、変調信号発生器１０７に入力される。

【０１３５】変調信号発生器１０７は、前記画像データＩ’ｄ１ないしＩ’ｄｎの各々に応じて、表面電動型電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子Ｄｏｙ１ないしＤｏｙｎを通

じて表示パネル１０１内の表面伝導型電子放出素子に印加される。

【０１３６】前述したように、本発明を適用可能な電子放出素子は放出電流Ｉｅに対して以下の基本特性を有している。即ち、電子放出には明確なしきい値電圧Ｖｔｈがあり、Ｖｔｈ以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出しきい値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出しきい値の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。その際、パルスの波高値Ｖｍを変化させせることにより出力電子ビームの強度を制御する事が可能である。また、パルスの幅Ｐｗを変化させる事により出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。

【０１３７】従って、入力信号に応じて、電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器１０７として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

【０１３８】パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器１０７として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【０１３９】シフトレジスタ１０４やラインメモリ１０５は、デジタル信号式のものでもアナログ信号式のものでも採用できる。画像信号のシリアル／パラレル変換や記憶が所定の速度で行われれば良いからである。

【０１４０】デジタル信号式を用いる場合には、同期信号分離回路１０６の出力信号ＤＡＴＡをデジタル信号化する必要があるが、これは１０６の出力部にＡ／Ｄ変換器を設ければ良い。これに関連してラインメモリ１０５の出力信号がデジタル信号かアナログ信号かにより、変調信号発生器１０７に用いられる回路が若干異なったものとなる。即ち、デジタル信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器１０７には、例えばＤ／Ａ変換回路を用い、必要に応じて増幅回路などを付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器１０７には、例えば、高速の発振器および発振器の出力する波数を計数する計数器（カウンタ）及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器（コンパレータ）を組み合せた回路を用いる。必要に応じて、比較器の出力するパルス幅変調された変調信号を表面電動型電子放出素子の駆動電圧にまで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【０１４１】アナログ信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器１０７には、例えばオペアンプなどを用いた増幅回路を採用でき、必要に応じてレベルシフト回路などを付加することもできる。パルス幅変調方式の場合には、例えば、電圧制御型発振回路（ＶＣＯ）を採用でき、必要に応じて表面伝導型電子放出素子の駆動電圧まで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【０１４２】このような構成をとり得る本発明を適用可能な画像表示装置においては、各電子放出素子に、容器外端子Ｄｏｘ１ないしＤｏｘｍ、Ｄｏｙ１ないしＤｏｙｎを介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。高圧端子Ｈｖを介して、メタルバック８５、あるいは透明電極（不図示）に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜８４に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【０１４３】ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明を適用可能な画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、ＮＴＳＣ方式をあげたが、入力信号はこれに限られるものではなく、ＰＡＬ、ＳＥＣＡＭ方式などの他、これよりも、多数の走査線からなるＴＶ信号（例えば、ＭＵＳＥ方式をはじめとする高品位ＴＶ）方式をも採用できる。

【０１４４】次に、はしご型配置の電子源及び画像形成装置について図１１、図１２を用いて説明する。

【０１４５】図１１は、はしご型配置の電子源の一例を示す模式図である。図１１において、１１０は電子源基板、１１１は電子放出素子である。１１２、Ｄｘ１～Ｄｘ１０は、電子放出素子１１１を接続するための共通配線である。電子放出素子１１１は、基板１１０上に、Ｘ方向に並列に複数個配されている（これを素子行と呼ぶ）。この素子行が複数個配されて、電子源を構成している。各素子行の共通配線間に駆動電圧を印加することで、各素子行を独立に駆動させることができる。即ち、電子ビームを放出させたい素子行には、電子放出しきい値以上の電圧を、電子ビームを放出しない素子行には、電子放出しきい値以下の電圧を印加する。各素子行間の共通配線Ｄｘ２～Ｄｘ９は、例えばＤｘ２、Ｄｘ３を同一配線とすることもできる。

【０１４６】図１２は、はしご型配置の電子源を備えた画像形成装置におけるパネル構造の一例を示す模式図である。１２０はグリッド電極、１２１は電子が通過するための空孔、１２２はＤｏｘ１，Ｄｏｘ２．．．Ｄｏｘｍよりなる容器外端子である。１２３はグリッド電極１２０と接続されたＧ１、Ｇ２．．．Ｇｎからなる容器外端子、１２４は各素子行間の共通配線を同一配線とした電子源基板である。図１２においては、図８、１１に示した部位と同じ部位には、これらの図に付したのと同一の符号を付している。ここに示した画像形成装置と図８に示した単純マトリクス配置の画像形成装置との大きな

違いは、電子源基板１１０とフェースプレート８６の間にグリッド電極１２０を備えているか否かである。

【０１４７】図１２においては、基板１１０とフェースプレート８６の間には、グリッド電極１２０が設けられている。グリッド電極１２０は、表面伝導型放出素子から放出された電子ビームを変調するためのものであり、はしご型配置の素子行と直交して設けられたストライプ状の電極に電子ビームを通過させるため、各素子に対応して１個ずつ円形の開口１２１が設けられている。グリッドの形状や設置位置は図１２に示したものに限定されるものではない。例えば、開口としてメッシュ状に多数の通過口を設けることもでき、グリッドを表面伝導型放出素子の周囲や近傍に設けることもできる。

【０１４８】容器外端子１２２およびグリッド容器外端子１２３は、不図示の制御回路と電気的に接続されている。

【０１４９】本例の画像形成装置では、素子行を１列ずつ順次駆動（走査）していくのと同期してグリッド電極列に画像１ライン分の変調信号を同時に印加する。これにより、各電子ビームの蛍光体への照射を制御し、画像を１ラインずつ表示することができる。

【０１５０】発明の画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューター等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンターとしての画像形成装置等としても用いることもできる。

【０１５１】

【実施例】

実施例１

第１の電子放出部形成用材料としては、鹸化度８０％のポリビニルアルコール１％水溶液とした。

【０１５２】本実施例で使用する酢酸パラジウムーモノエタノールアミン（以下ＰＡ－ＭＥと略す）を以下のようにして合成した。

【０１５３】１０ｇの酢酸パラジウムを２００cm^3のＩＰＡに懸濁させ、さらに１６．６ｇのモノエタノールアミンを加え室温で４時間撹拌させた。

【０１５４】反応終了後、ＩＰＡにより除き、固形物にエタノールを加え溶解、濾過し、濾液からＰＡ－ＭＥを再結晶した。

【０１５５】空気中でのＤＳＣ測定の結果、ＰＡ－ＭＥの分解温度は２７２℃であった。

【０１５６】本実施例の電子放出素子として図１（ａ）、（ｂ）に示すタイプの電子放出素子を作製した。図１（ａ）は本素子の平面図を、（ｂ）は断面図を示している。また、図１（ａ），（ｂ）中の１は基板、２、３は素子に電圧を印加するための素子電極、４は電子放出部を含む薄膜、５は電子放出部を示す。なお、図１（ａ）中のＬ１は素子電極２と素子電極３の素子電極間隔、Ｗは素子電極の幅、ｄは素子電極の厚さ、Ｗ'は素子の幅を表している。

【０１５７】図２を用いて本実施例の電子放出素子の作成方法を述べる。ただし、図１と同じ符号を用いる場合は、同じ意味を表すものとする。

【０１５８】基板１として石英基板を用い、これを有機溶剤、純水により充分に洗浄しさらに２００℃の熱風で乾燥した。該基板１面上にＡｕからなる素子電極２、３を形成した（図２（ａ））。この時、素子電極間隔Ｌ１は３μｍとし、素子電極の幅Ｗを５００μｍ、その厚さｄを１０００Åとした。

【０１５９】陽イオン交換能を有する高分子を含む第１の電子放出部形成用の材料をＢＪ方式のインクジェット装置（Ｃａｎｏｎ製ＢＪ－１０Ｖ）を用いて、素子電極２、３間に付与し、乾燥し電極間に担体を形成した。

【０１６０】続いて０．８４ｇのＰＡ－ＭＥを１２ｇの水に溶解し（２．０ｗｔ％）、有機金属化合物を含む第２の電子放出部形成用材料とし、ＢＪ方式のインクジェット装置（Ｃａｎｏｎ製ＢＪ－１０Ｖ）を用いて、素子電極２、３間に付与し、担体に金属錯イオンを吸着させ乾燥させた。

【０１６１】これを大気雰囲気のオーブン中で３００℃に加熱して前記ＰＡ－ＭＥを基板上で分解堆積させ、酸化パラジウム微粒子（平均粒径：６５Å）からなる微粒子膜を形成し、電子放出部形成用薄膜６とした（図２（ｂ））。酸化パラジウムであることはＸ線分析で確認した。ここで電子放出部形成用薄膜６は、その幅（素子の幅）Ｗ'を３００μｍとし、素子電極２、３間のほぼ中央部に配置した。また、この電子放出部形成用薄膜６の膜厚は１００Å、シート抵抗値は5×10^4Ω／□であった。

【０１６２】なお、ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造として、微粒子が個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態（島状も含む）の膜を指し、その粒径とは、前記状態で粒子形状が認識可能な微粒子についての径をいう。

【０１６３】次に、図２（ｃ）に示すように、電子放出部５を、素子電極２、３間に電圧を印加して電子放出部形成用薄膜６を通電処理（フォーミング処理）することにより作製した。フォーミング処理の電圧波形を図４に示す。

【０１６４】図４中、Ｔ１およびＴ２は電圧波形のパルス幅とパルス間隔であり、本実施例ではＴ１を１ｍ秒、Ｔ２を１０ｍ秒とし、三角波の波高値（フォーミング時のピーク電圧）は５Ｖとし、通電フォーミング処理は約1×10^{-6}Ｔｏｒｒの真空雰囲気下で６０秒間行った。

【０１６５】このようにして作製された電子放出部５は、パラジウム元素を主成分とする微粒子が分散配置された状態となり、その微粒子の平均粒径は２８Åであった。

【0166】以上のようにして作製された素子について、その電子放出特性の測定を行った。図３に測定評価装置の概略構成図を示す。

【0167】図３において、１は基板、２、３は素子電極、４は電子放出部を含む薄膜、５は電子放出部を示し、３１は素子に電圧を印加するための電源、３０は素子電流Ｉｆを測定するための電流計、３４は素子より発生する放出電流Ｉｅを測定するためのアノード電極、３３はアノード電極３４に電荷を印加するため高圧電源、３２は放出電流を測定するための電流計である。電子放出素子の上記素子電流Ｉｆ、放出電流Ｉｅの測定にあたっては、素子電極２、３間に電源３１および電流計３０を接続し、該電子放出素子の上方に電源３３および電流計３２を接続したアノード電極３４を配置している。また、本電子放出素子およびアノード電極３４は真空装置内に設置されており、その真空装置には付図示の排気ポンプおよび真空計等の真空装置に必要な機器が具備されており、所望の真空下で本素子の測定評価を行えるようになっている。なお、本実施例では、アノード電極と電子放出素子間の距離を４mm、アノード電極の電位を１ｋＶ、電子放出特性測定時の真空装置内の真空度を1×10^{-6}Ｔｏｒｒとした。

【0168】以上のような測定評価装置を用いて、上記電子放出素子の電極２、３間に素子電圧を印加し、その時に流れる素子電流Ｉｆおよび放出電流Ｉｅを測定したところ、図５に示したような電流－電圧特性が得られた。本素子では、素子電圧８Ｖ程度から急激に放出電流Ｉｅが増加し、素子電圧１６Ｖでは素子電流Ｉｆが２．３mA、放出電流Ｉｅが１．２μＡとなり、電子放出効率η＝Ｉｅ／Ｉｆ（％）は０．０５％であった。

【0169】以上説明した実施例中、電子放出部を形成する際に、素子の電極間に三角波パルスを印加してフォーミング処理を行っているが、素子の電極間に印加する波形は三角波に限定することはなく、矩形波など所望の波形を用いても良く、その波高値及びパルス幅・パルス間隔等についても上述の値に限ることなく、電子放出部が良好に形成されれば所望の値を選択することができる。

【0170】実施例２

実施例１において、第１の電子放出部形成用材料をＢＪ方式のインクジェット装置にて吐出し、１５０℃にて３０分脱水加熱して素子電極間に担体を形成後、実施例１と同様の第２の電子放出部形成用材料に２０℃で１時間浸漬して金属イオンを担体に保持させた。実施例１と同様の焼成、フォーミングなどの工程を経て、電子放出素子を作成した。

【0171】実施例３

９５％スチレン－５％ジビニルベンゼン共重合体のベンゼン環をスルホン化（ベンゼン環１個あたり平均１つのスルホン酸基）した平均直径２μmのポリマーを用いた。（重量およそ４ピコｇ／ポリマー粒子１個）これを塩酸洗浄と遠心分離によるポリマー回収を３回おこなってH型とし、水に分散し第１の電子放出部形成用材料とした。

【0172】第２の電子放出部形成用材料として１ｗｔ％アセチルアセトンニッケル水溶液を用いた。

【0173】実施例１と同様の手段で第１と第２の電子放出部形成用材料を順次吐出し、３５０℃で加熱焼成し、電子放出部形成用薄膜６を作成した。通常アセチルアセトンニッケルは昇華性があるのでその分解温度まで加熱すると定量的にニッケルを得ることがむずかしかったが、本発明においてはニッケルを担体に担持させたので昇華することがなく、再現性よく電子放出部形成用薄膜６を作成することができた。

【0174】この薄膜は酸化しやすいのでフォーミングが終了するまでヘリウム雰囲気中に保管した。

【0175】実施例４

上記第２の電子放出部形成用材料として１ｗｔ％塩化ニッケル水溶液を用いた以外は実施例３と同様の方法に従った。塩化ニッケルは熱分解温度が高いが、ポリマーに担持させた状態ではスチレンなどの主骨格の熱分解に伴ってスルホン酸ニッケル部も熱分解を起こすので３５０℃の温度で加熱焼成することで目的とする電子放出部形成用薄膜６を作成することができた。

【0176】実施例５

ポリアリールアミン水溶液を第１の電子放出部形成用材料として用いると、遷移金属を吸着できる。本実施例では第２の電子放出部形成用材料として塩化白金（ＩＩ）酸ナトリウム水溶液を用いた。白金が錯体として吸着され、これを加熱焼成することで電子放出部形成用薄膜６を作成した。

【0177】実施例６

電子源の一部の平面図を図１３に、図１３中のＡ－Ａ’断面図を図１４に示す。ただし、以降図１～図１８において同じ記号を示したものは同じものを表す。ここで１は基板、７２は図７のＤｘｍに対応するＸ方向配線（下配線とも呼ぶ）、７３は図７のＤｙｎに対応するＹ方向配線（上配線とも呼ぶ）、４は電子放出部を含む薄膜、２、３は素子電極、１４１は層間絶縁層、１４２は素子電極２と下配線７２との電気的接続のためのコンタクトホールである。

工程－ａ

清浄化した青板ガラス上に厚さ０．５μmのシリコン酸化膜をスパッタ法で形成した基板１上に、真空蒸着により厚さ５０ÅのＣｒ、厚さ６０００ÅのＡｕを順次積層した後、ホトレジスト（ＡＺ１３７０ヘキスト社製）をスピンナーにより回転塗布、ベークした後、ホトマスク像を露光、現像して、下配線７２のレジストパターンを形成し、次いでＡｕ／Ｃｒ堆積膜をウェットエッチングして、所望の形状の下配線７２を形成した。

工程－b

次に厚さ1．0μmのシリコン酸化膜からなる層間絶縁層141をRFスパッタ法により堆積した。

工程－c

工程bで堆積したシリコン酸化膜にコンタクトホール142を形成するためのホトレジストパターンを作り、これをマスクとして層間絶縁層141をエッチングしてコンタクトホール142を形成した。エッチングはCF_4とH_2ガスを用いたRIE（Ｒｅａｃｔｉｖｅ　Ｉｏｎ　Ｅｔｃｈｉｎｇ）法によった。

工程－d

その後、素子電極2、3と素子電極間ギャップL1となるべきパターンをホトレジスト（RD－2000N－41日立化成社製）形成し、真空蒸着法により厚さ50ÅのＴｉ、厚さ1000ÅのＮｉを順次堆積した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解し、Ｎｉ／Ｔｉ堆積膜をリフトオフし、素子電極間隔L1は3μmとし、素子電極の幅Wを300μmとする、素子電極2、3を形成した。

工程－e

素子電極2、3の上に上配線73のホトレジストパターンを形成した後、厚さ50オングストロームのＴｉ、厚さ5000オングストロームのＡｕを順次真空蒸着により堆積し、リフトオフにより不要の部分を除去して、所望の形状の上配線73を形成した。

工程－f

図17に本工程に関わる電子放出素子の電子放出部形成用薄膜6のマスクの平面図の一部を示す。素子電極間ギャップGおよびこの近傍に開口を有するマスクであり、このマスクにより膜厚1000ÅのＣｒ膜161を真空蒸着により堆積・パターニングし、そのうえに実施例4で用いた有機金属錯体（PA－ME水溶液）をＢＪ方式のインクジェット装置（Ｃａｎｏｎ製　ＢＪ－10）を用いて素子電極2、3間に付与し、300℃で10分間の加熱焼成処理をした。また、こうして形成された主元素としてＰｄよりなる微粒子からなる電子放出部形成用薄膜6の膜厚は100Å、シート抵抗値は5×10^4 Ω／□であった。なおここで述べる微粒子膜とは、上述したように、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造として、微粒子が個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互いに隣接、あるいは、重なり合った状態（島状も含む）の膜をさし、その粒径とは、前記状態で粒子形状が認識可能な微粒子についての径をいう。

工程－g

Ｃｒ膜161および焼成後の電子放出部形成用薄膜6を酸エッチャントによりエッチングして所望のパターンを形成した。

工程－h

コンタクトホール142部分以外にレジストを塗布するようなパターンを形成し、真空蒸着により厚さ50ÅのＴｉ、厚さ5000ÅのＡｕを順次堆積した。リフトオフにより不要の部分を除去することにより、コンタクトホール142を埋め込んだ。

【0178】以上の工程により基板1上に下配線72、層間絶縁層141、上配線73、素子電極2、3、電子放出部形成用薄膜6等を形成した。

【0179】次に、以上のようにして作製した電子源を用いて表示装置を構成した例を図8と図9を用いて説明する。

【0180】以上のようにして多数の平面型表面伝導電子放出素子を作製した基板71をリアプレート81上に固定した後、基板71の5mm上方に、フェースプレート86（ガラス基板83の内面に蛍光膜84とメタルバック85が形成されて構成される）を支持枠82を介して配置し、フェースプレート86、支持枠82、リアプレート81の接合部にフリットガラスを塗布し、大気中あるいは窒素雰囲気中で400℃～500℃で10分以上焼成することで封着した（図8）。またリアプレート81への基板71の固定もフリットガラスで行った。図8において、74は電子放出素子、72、73はそれぞれX方向およびY方向の配線である。蛍光膜84は、モノクロームの場合は蛍光体のみから成るが、本実施例では蛍光体は図9（a）に示すような、ストライプ形状を採用し、先にブラックストライプを形成し、その間隙部に各色蛍光体を塗布し、蛍光膜84を作製した。ブラックストライプの材料として通常良く用いられている黒鉛を主成分とする材料を用い、ガラス基板83に蛍光体を塗布する方法としてはスラリー法を用いた。

【0181】また、蛍光膜84の内面側には通常メタルバック85が設けられる。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜84の内面側表面の平滑化処理（通常フィルミングと呼ばれる）を行い、その後、Ａｌを真空蒸着することで作製した。

【0182】フェースプレート86には、更に蛍光膜84の導電性を高めるため、蛍光膜84の外面側に透明電極（不図示）が設けられる場合もあるが、本実施例ではメタルバックのみで十分な導電性が得られたので省略した。

【0183】前述の封着を行う際、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させなくてはいけないため、十分な位置合わせを行った。

【0184】以上のようにして完成したガラス容器（外囲器）内の雰囲気を排気管（不図示）を通じて真空ポンプにて排気し、十分な真空度に達した後、容器外端子Ｄｏｘ1～ＤｏｘｍとＤｏｙ1～Ｄｏｙｎを通じて電子放出素子の電極2、3間に電圧を印加し、導電性膜6に通電処理（フォーミング処理）を施すことにより電子放出部5を作製した。フォーミング処理の電圧波形を図4に示す。

【0185】図4中、Ｔ1およびＴ2は電圧波形のパル

ス幅とパルス間隔であり、本実施例ではＴ１を１ｍ秒、Ｔ２を１０ｍ秒とし、三角波の波高値（フォーミング時のピーク電圧）は５Ｖとし、フォーミング処理は約１×10^{-6}ｔｏｒｒの真空雰囲気下で６０秒間行った。

【０１８６】このように作製された電子放出部５はパラジウム元素を主成分とする微粒子が分散配置された状態となり、その微粒子の平均粒径は３０Åであった。

【０１８７】次に、10^{-6}ｔｏｒｒ程度の真空度で、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し、外囲器の封止を行った。

【０１８８】最後に封止後の真空度を維持するためにゲッター処理を行った。これは、封止を行う直前に、高周波加熱等の加熱法により、画像形成装置内の所定の位置（不図示）に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成処理した。ゲッターはＢａ等を主成分とした。

【０１８９】以上のように完成した本発明の画像表示装置において、各電子放出素子に容器外端子Ｄｏｘ１～Ｄｏｘｍ、Ｄｏｙ１～Ｄｏｙｎを通じて走査信号および変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することによって電子放出させ、高圧端子Ｈｖを通じ、メタルバック８５に数ｋＶ以上の高圧を印加して電子ビームを加速し、蛍光膜８４に衝突させて蛍光膜８４を励起・発光させることによって画像を表示した。

【０１９０】また、上述の工程で作製した平面型電子放出素子の特性を把握するために、同時に、図１に示した平面型電子放出素子のＬ１、ＷおよびＷ’等を同様にした標準的な比較サンプルを作製し、その電子放出特性の測定を前述の図３の測定評価装置を用いて行った。なお、比較サンプルの測定条件は、アノード電極と電子放出素子間の距離を４ｍｍ、アノード電極の電位を１ｋＶ、電子放出特性測定時の真空装置内の真空度を１×10^{-6}ｔｏｒｒとした。

【０１９１】電極２、３間に素子電圧を印加し、その時に流れる素子電流Ｉｆおよび放出電流Ｉｅを測定したところ、図５に示したような電流－電圧特性が得られた。本実施例で得られた素子では、素子電圧８Ｖ程度から急激に放出電流Ｉｅが増加し、素子電圧１６Ｖでは素子電流Ｉｆが２．２ｍＡ、放出電流Ｉｅが１．１μＡとなり、電子放出効率η＝Ｉｅ／Ｉｆ（％）は０．０５％であった。

【０１９２】

【発明の効果】本発明の第１の電子放出部形成用材料液滴には金属塩などのイオン性物質が含まれていないので、製造時の温度・湿度などの環境条件に影響されにくく、基板や電極上で一定の形状を形成し得る。金属塩溶液を主成分とする第２の電子放出部形成用材料液滴を吐出もしくは第２の電子放出部形成用材料溶液に浸漬処理する２段階の形成方法をとることにより、溶液の保存安定性およびインクジェットによる吐出安定性を向上することができた。

【０１９３】適当な雰囲気下でこれを加熱焼成して形成した電子放出部形成用薄膜２の形状・特性などの再現性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の基本的な表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的平面図および断面図である。

【図２】　本発明に好適な基本的な表面伝導型電子放出素子の製造方法を示す模式的断面図である。

【図３】　電子放出特性を測定するための測定評価装置の概略構成図である。

【図４】　本発明に好適な通電フォーミングの電圧波形の例である。

【図５】　本発明に好適な表面伝導型電子放出素子の放出電流Ｉｅおよび素子電流Ｉｆと素子電圧Ｖｆの関係の典型的な例である。

【図６】　本発明に好適な基本的な表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的図である。

【図７】　単純マトリクス配置の電子源の模式図である。

【図８】　画像形成装置の表示パネルの概略構成図である。

【図９】　蛍光膜の一例である。

【図１０】　画像形成装置をＮＴＳＣ方式のテレビ信号に応じて表示を行なう例の駆動回路のブロック図である。

【図１１】　梯子配置の電子源の一例である。

【図１２】　画像形成装置の表示パネルの概略構成図である。

【図１３】　画像形成装置の電子源の一部を示す平面図である。

【図１４】　図１３のＡＡ’線断面図である。

【図１５】　画像形成装置の電子源の、製造工程の前半部を示す工程図である。

【図１６】　画像形成装置の電子源の、製造工程の後半部を示す工程図である。

【図１７】　電子放出素子の電子放出部形成用薄膜６のマスクの一部を示す平面図である。

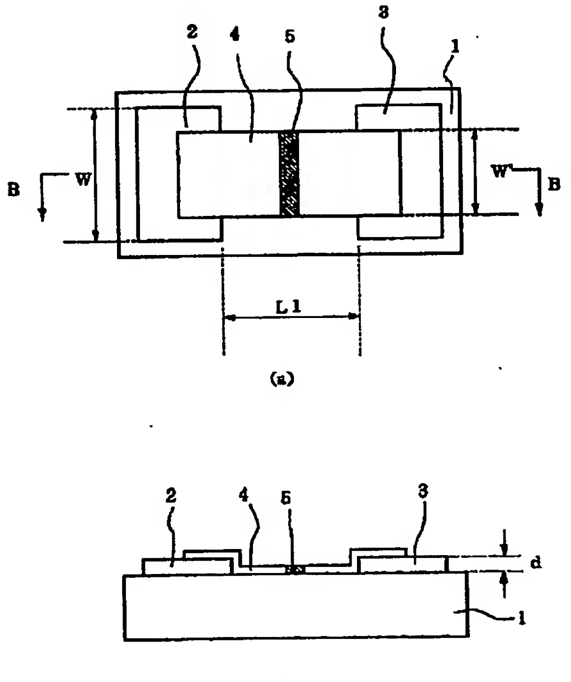
【図１８】　従来の表面伝導型電子放出素子の素子構成を示す説明図である。

【符号の説明】

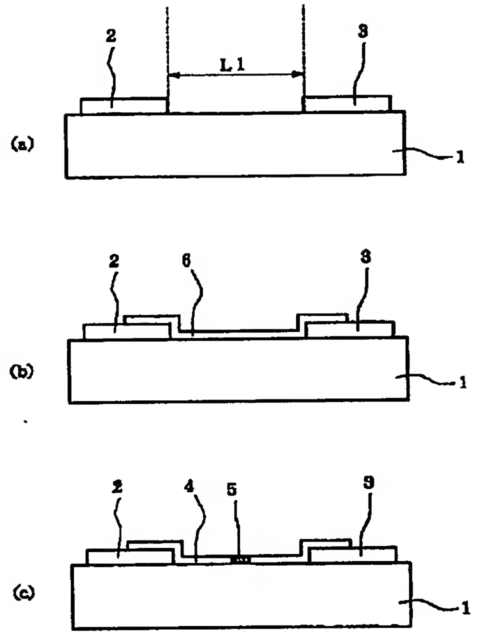
１：基板、６：電子放出部形成用薄膜、５：電子放出部、４：導電性薄膜、２，３：素子電極、３０：素子電極２，３間の導電性薄膜４を流れる素子電流Ｉｆを測定するための電流計、３１：電子放出素子に素子電圧Ｖｆを印加するための電源、３３：アノード電極３４に電圧を印加するための高圧電源、３４：素子の電子放出部より放出される放出電流Ｉｅを捕捉するためのアノード電極、３２：素子の電子放出部より放出される放出電流Ｉｅを測定するための電流計、３５：真空装置、６１：段差形成部、７１：電子源基板基板、７２：Ｘ方向配線、

７３：Y方向配線、７４：表面伝導型電子放出素子、７５：結線、８１：リアプレート、８２：支持枠、８３：ガラス基板、８４：蛍光膜、８５：メタルバック、８６：フェースプレート、８７：高圧端子、８８：外囲器、９１：黒色導電材、９２：蛍光体、１０１：表示パネル、１０２：走査回路、１０３：制御回路、１０４：シフトレジスタ、１０５：ラインメモリ、１０６：同期信号分離回路、１０７：変調信号発生器、ＶｘおよびＶａ：直流電圧源、１１０：電子源基板、１１１：電子放出素子、１１２：Ｄｘ１〜Ｄｘ１０：前記電子放出素子を配線するための共通配線、１２０：グリッド電極、１２１：電子が通過するため空孔、１２２：Ｄｏｘ１〜Ｄｏｘ２，……Ｄｏｘｍよりなる容器外端子、１２３：グリッド電極１２０と接続されたＧ１、Ｇ２、……Ｇｎからなる容器外端子、１２４：電子源基板、１４１：層間絶縁層、１４２：コンタクトホール、１６１：Ｃｒ膜。

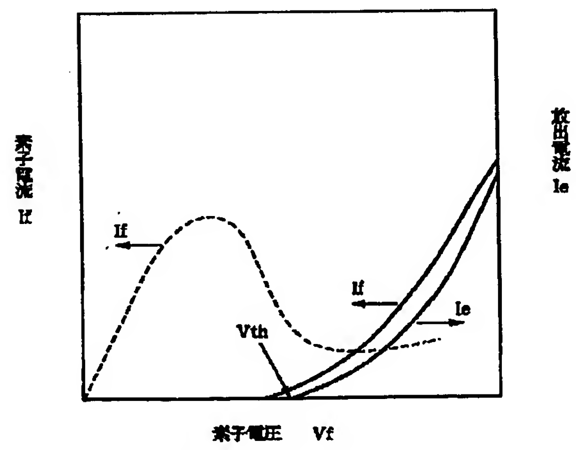
【図１】



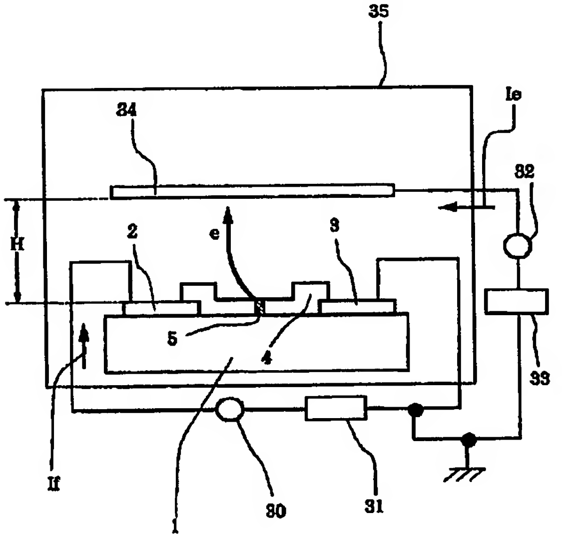
【図２】



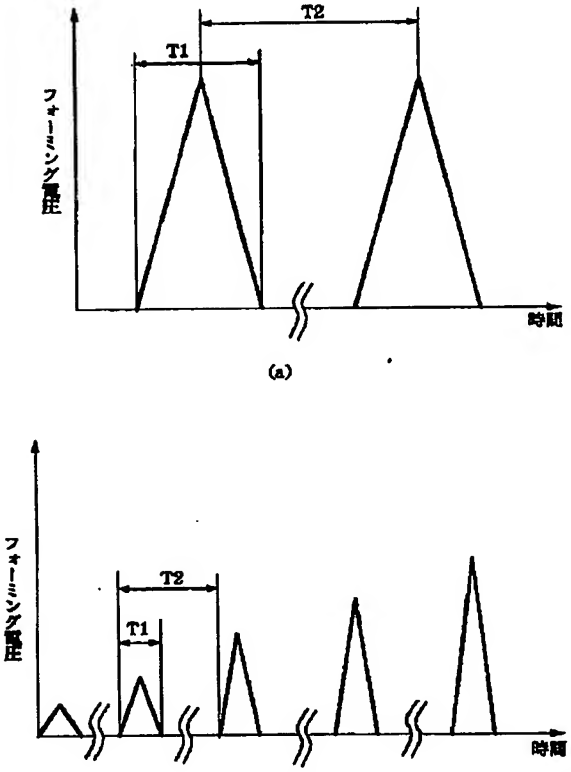
【図５】



【図３】



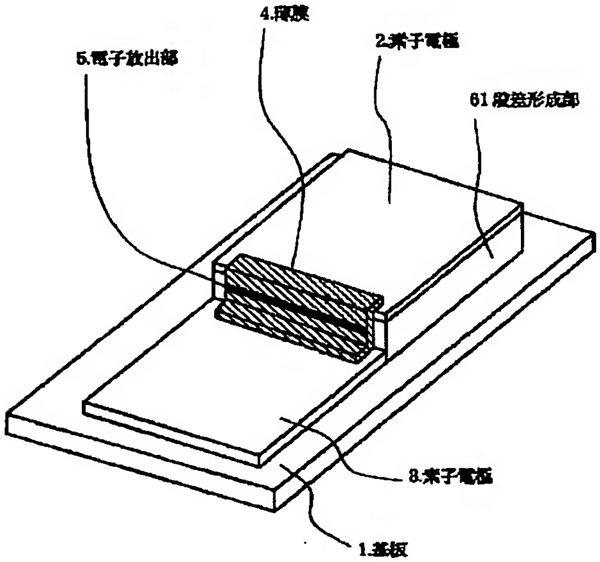
【図4】



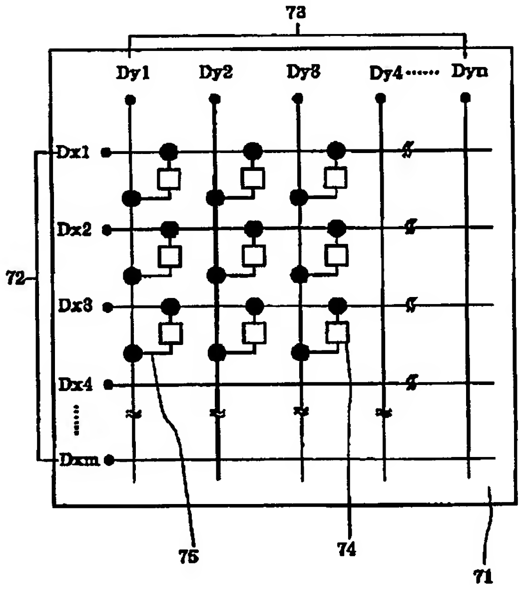
(a)

(b)

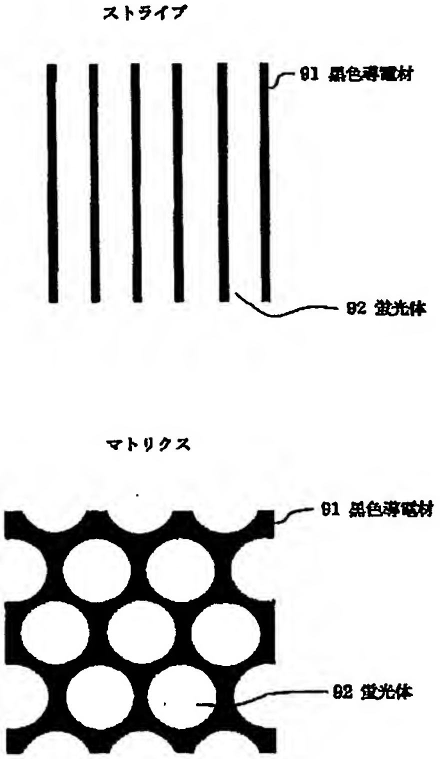
【図6】



【図7】



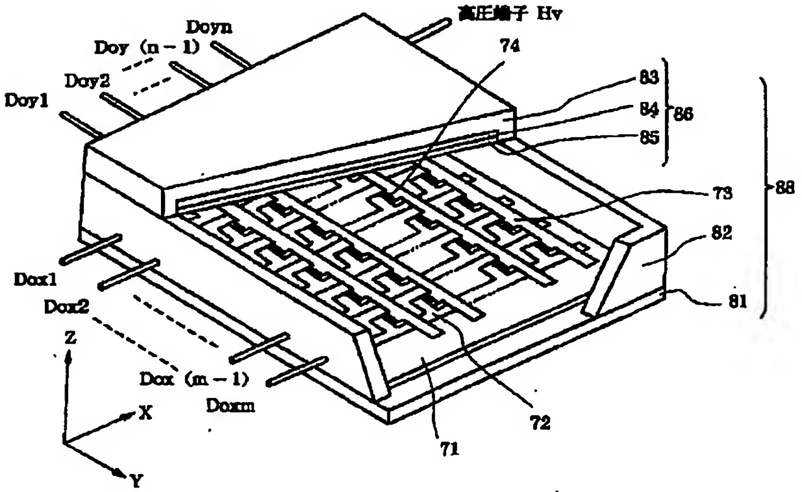
【図9】



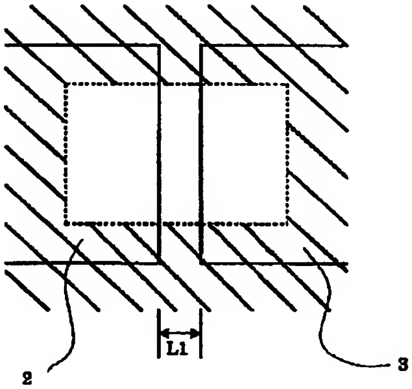
(a)

(b)

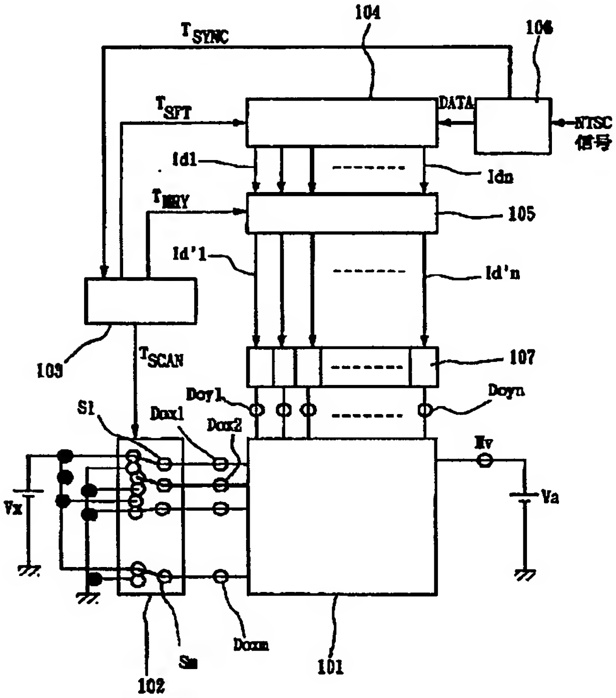
【図8】



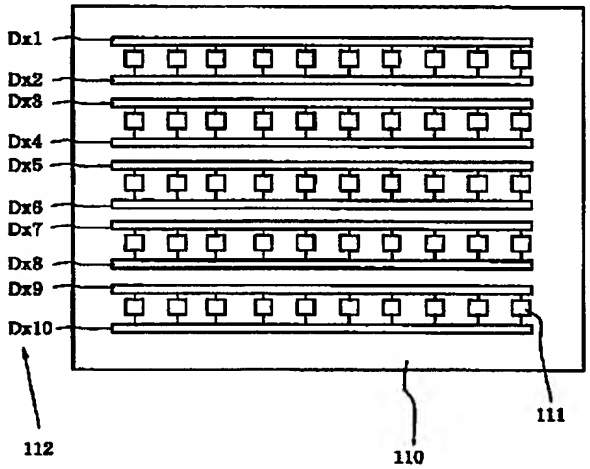
【図17】



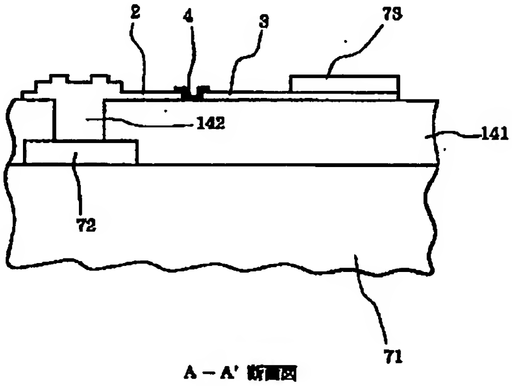
【図10】



【図11】

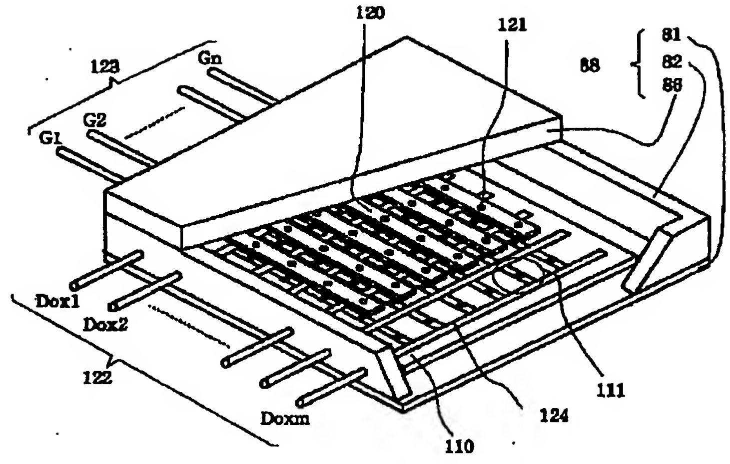


【図14】

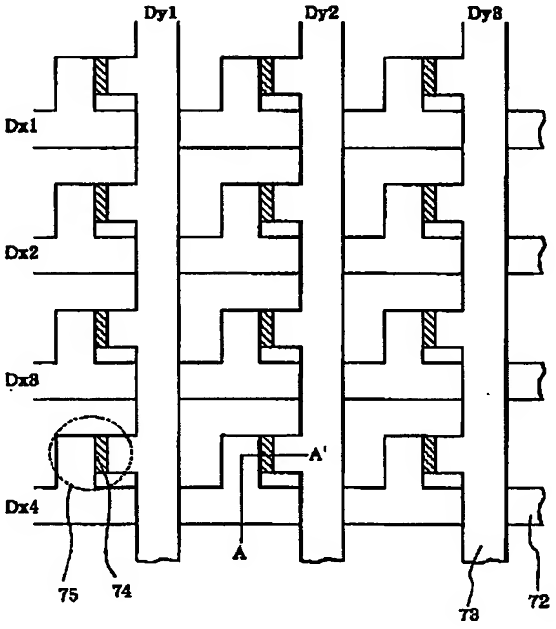


A－A' 断面図

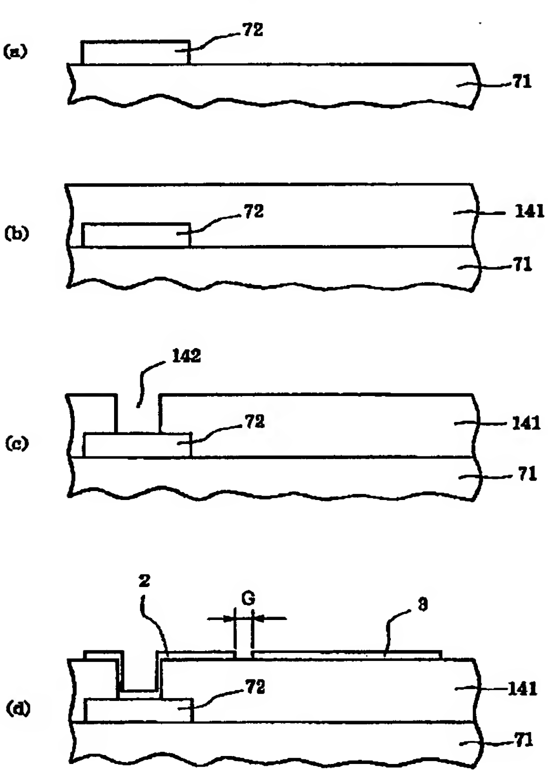
【図１２】



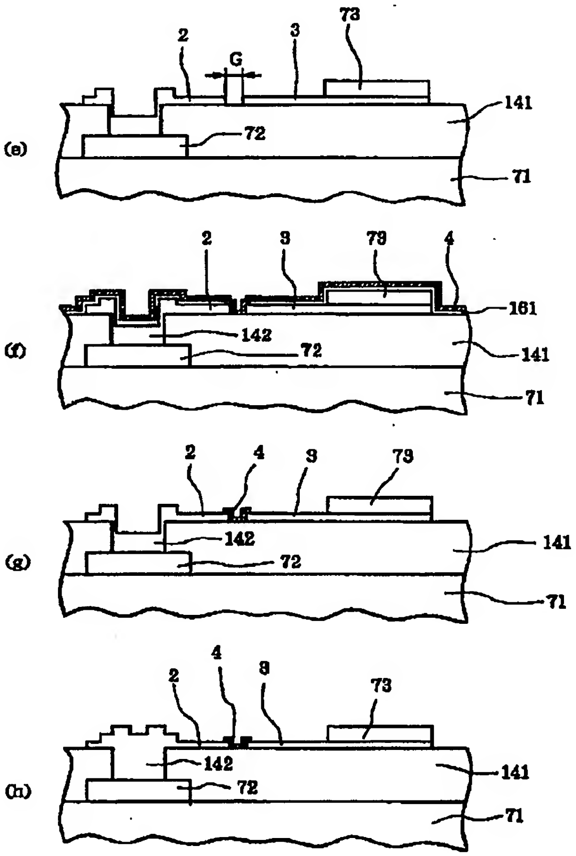
【図１３】



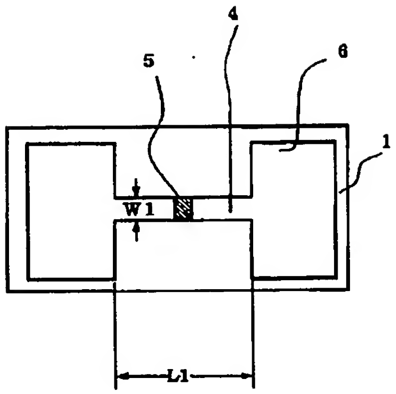
【図１５】



【図１６】



【図１８】



(Translation)

LAID-OPEN PATENT GAZETTE

(11) Laid-open patent application number: 09-106757

(43) Laid-open date: April 22, 1997

(51) International Classification: H01J 9/02
H01J 1/30
H01J 31/12
// C09D 11/00

(21) Application number: 07-286343

(22) Filing date: October 9, 1995

(71) Applicant: CANON KABUSHIKI KAISHA

(72) Inventor: TOMITA, Yoshinori

[TITLE OF THE INVENTION] METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRON EMITTING DEVICE, ELECTRON SOURCE, DISPLAY DEVICE AND IMAGE FORMING DEVICE, AND MATERIAL FOR FORMING ELECTRON EMITTING PORTION

(57) [ABSTRACT]
[OBJECT] To provide a method for manufacturing an electron emitting device of excellent electron emission characteristics, an electron source, a display device and an image forming device, which solves a problem of high manufacturing costs caused by unsuitable execution of a forming step of an electron emitting portion forming thin film only by a semiconductor process on a large-area display, and to provide a material for forming an electron emitting portion, which can obtain good electron emission characteristics of a uniform film thickness as an electron emitting device.
[SOLVING MEANS] Material for forming an electron emitting portion and a method for manufacturing an electron emitting portion, an electron source, a display device and an image forming device, where the method for manufacturing an electron emitting device, which supplies material droplets for electron emitting portion forming between opposing electrodes, and forms an electron emitting portion through a heating and baking step, is characterized in that in the electron emitting portion forming step, material droplets for carrier formation which contain polymers having cation exchange capacities are supplied between the electrodes to form a carrier, then material droplets for electron emitting portion forming which contain an organic metal compound solution are supplied on the carrier to be adsorbed thereon, and ion exchange is carried out.

[WHAT IS CLAIMED IS:]

[Claim 1] A method for manufacturing an electron emitting device, which supplies material droplets for electron emitting portion forming between opposing electrodes, and forms an electron emitting portion through a heating and baking step, characterized in that in an electron emitting portion forming step, material droplets for carrier formation which contain polymers having cation exchange capacities are supplied between the electrodes to form a carrier, then material droplets for electron emitting portion forming which contain an organic metal compound solution are supplied on the carrier to be adsorbed thereon, and ion exchange is carried out.

[Claim 2] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that for the organic metal compound, an organic metal compound represented by the following formula is used:

[Chemical Formula 1]

$(R_2COO)_mM\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$

(R1, R2 are alkyls of carbon numbers 1 to 4, l is an integer of 2 to 4, m is an integer of 1 to 4, n is an integer of 0 to 2, and M is a metal).

[Claim 3] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that the heating and baking step is carried out in an oxygen atmosphere or a nitrogen atmosphere.

[Claim 4] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that the material droplets for the first electron emitting portion forming are continuously supplied between the opposing electrodes to form a linear or planar high-molecular film.

[Claim 5] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that in the step of supplying the droplets, a substrate on which a plurality of opposing electrode pairs are disposed is used, and droplets are supplied between the electrodes to form a plurality of electron emitting devices on the substrate.

[Claim 6] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 5, characterized in that the plurality of electron emitting devices are arranged in a ladder form with respect to two parallel wirings.

[Claim 7] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 5, characterized in that the plurality of electron emitting

devices are arranged at intersecting points of a plurality of matrix wirings.

[Claim 8] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that the method for supplying the material droplets for carrier formation is an ink jet system.

[Claim 9] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that the method for supplying the material droplets for electron emitting portion forming is an ink jet system.

[Claim 10] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that a proton type is mainly used for the polymers having cation exchange capacities.

[Claim 11] A method for manufacturing an electron emitting device according to claim 1, characterized in that the electron emitting device is a surface conductive electron emitting device.

[Claim 12] A method for manufacturing an electron source which comprises an electron emitting device, and voltage applying means to the device, characterized in that the electron emitting device is manufactured by the method described in one of claims 1 to 11.

[Claim 13] A method for manufacturing an image forming member which comprises an electron source including an electron emitting device and voltage applying means to the device, and a luminant for emitting a light by receiving electrons emitted from the device, characterized in that the electron emitting device is manufactured by the method described in one of claims 1 to 11.

[Claim 14] A method for manufacturing an image forming device which comprises an electron source including an electron emitting device and voltage applying means to the device, a luminant for emitting a light by receiving electrons emitted from the device, and a driving circuit for controlling a voltage applied to the device based on an external signal, characterized in that the electron emitting device is manufactured by the method described in one of claims 1 to 11.

[Claim 15] A material for forming an electron emitting portion of an electron emitting device, the electron emitting device having the electron emitting portion between opposing electrodes, and the electron emitting portion being formed through a heating and baking step, characterized by being an organic metal complex represented by the following formula:

[Chemical Formula 2]

$(R_2COO)_mM\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$

(R1, R2 are alkyls of carbon numbers 1 to 4, l is an integer of 2 to 4, m is an integer of 1 to 4, n is an integer of 0 to 2, and M is a metal).

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to a method of manufacturing an electron emitting device, and more particularly to a method for manufacturing an electron source, a display device and an image forming device which uses the electron emitting device, and a material for forming an electron emitting portion.

[0002]

[Prior Art] Conventionally, two kinds of electron emitting devices which use a thermal electron source and a cold-cathode electron source have been known. For the cold-cathode electron source, there are such as a field emission type (abbreviated to FE, hereinafter), a metal/insulating layer/metal type (MIM), a surface conductive electron emitting device. As examples of the FE type, "Field emission" by W. P. Dyke&W. W. Dolan, Advance in Electron Physics, 8, 89 (1956), "Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenium cones" by C. A. Spindt, J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976), etc., are known.

[0003] As examples of the MIM type, "Operation of Tunnel-Emitting devices" by C. A. Mead, J. Apply. Phys., 32, 646 (1961), etc., are known.

[0004] As examples of the surface conductive electron emitting device, there are such as RadioEng. Electron Physics., 10, 1290 (1965) by M. I. Elinson.

[0005] The surface conductive electron emitting device utilizes a phenomenon of generating electron emission by supplying a current to a thin film with a small area formed on a substrate in parallel with a film surface. As such surface conductive electron emitting devices, a device which uses an thin SnO_2 film by Elinson and others., a device which uses an thin Au film [G. Dittmer: "Thin Solid Films", 9, 317 (1972)], a device which uses an thin In_2O_3/SnO_2 film [M. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.", 519 (1975)], a device which uses a carbon thin film [H. Araki et al.: Shinku, Vol. 26, 1st edition, p. 22 (1983)], and others, have been reported.

[0006] As a typical example of such a surface conductive electron emitting device, the device constitution by M. Hartwell is schematically shown in Fig. 18. In the drawing, reference numeral 1 denotes a substrate. Reference numeral 4 denotes a conductive thin film which includes an electron emitting portion, and which is made of a thin metal oxide film or the like formed by sputtering in an H-shaped pattern. An electron emitting portion 5 is formed by an energization process called later-described electroforming. 4 is called a conductive thin film which includes an electron emitting portion. A length L1 of the device shown is 0.5 mm to 1 mm, and a width W1 of the device is 0.1 mm.

[0007] Conventionally, in such a surface conductive electron emitting device, the electron emitting portion 5 has generally been formed by subjecting an electron emitting formation thin film 6 by an energization process called electroforming before electron emitting is carried out.

[0008] That is, the forming means that the electron emitting portion 5 is formed in a state of high electrical resistance by applying voltages to both ends of the electron emitting portion forming thin film 6, and locally destroying, deforming or altering the electron emitting portion forming thin film.

[0009] In the electron emitting portion 5, cracks may be generated partially on the electron emitting portion forming thin film 6, and electrons may be emitted from the vicinity of the cracks.

[0010] Hereinafter, the electron emitting portion forming thin film which includes the electron emitting portion formed by the forming is referred to as the conductive thin film 4 which includes the electron emitting portion.

[0011] The surface conductive electron emitting device subjected to forming emits electrons from the above described electron emitting portion 5 by applying a voltage to the conductive thin film 4 which includes the electron emitting portion, and supplying a current to the device.

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention] As described above, the electron emitting portion forming thin film 6 is made of a metal or a metal oxide in a manner that the solution prepared by dissolving an organic metal compound in an organic solvent, is coated on the substrate and then dried, and the organic component is thermally decomposed and removed by

heating and baking. The execution of the step of forming the fin film 6 for electron emitting portion forming only by the semiconductor process is not suitable for a large-area display, creating a problem of high manufacturing cost.

[0013] Objects of the present invention are to solve such defects of the manufacturing method of the surface conductive electron emitting device of the prior art, and to provide a method for manufacturing an electron emitting device of excellent electron emission characteristics, an electron source, a display device and an image forming device. Further, an additional object is to provide a material for forming an electron emitting portion, which can obtain a uniform film thickness and good electron emission characteristics as an electron emitting device.

[0014]

[Means for Solving the Problems] The inventor has conducted studies in earnest to achieve the foregoing objects and, as a result, completed the present invention which can solve the above mentioned problems by supplying material droplets for carrier formation which contain polymers having cation exchange capacities between the electrodes to form a carrier, then supplying material droplets for electron emitting portion forming which contain an organic metal compound solution on the carrier to be adsorbed thereon, and carrying out ion exchange.

[0015] That is, a method for manufacturing an electron emitting device of the present invention, which supplies material droplets for electron emitting portion forming between opposing electrodes, and forms an electron emitting portion through a heating and baking step, is characterized in that in the electron emitting portion forming step, material droplets for carrier formation which contain polymers having cation exchange capacities are supplied between the electrodes to form a carrier, then material droplets for electron emitting portion forming which contain an organic metal compound solution are supplied on the carrier to be adsorbed thereon, and ion exchange is carried out.

[0016] The present invention includes methods for forming an electron source, a display device and an image forming device, which use an electron emitting device, and a material for forming an electron emitting portion.

[0017] A method for manufacturing an electron source which comprises an

electron emitting device, and voltage applying means to the device of the present invention is characterized in that the electron emitting device is manufactured by the above described method for manufacturing the electron emitting device of the present invention.

[0018] A method for manufacturing a display device which comprises an electron source including an electron emitting device and voltage applying means to the device, and a luminant for emitting a light by receiving electrons emitted from the device of the present invention is characterized in that the electron emitting device is manufactured by the above described method for manufacturing the electron emitting device of the present invention.

[0019] A method for manufacturing an image forming device which comprises an electron source including an electron emitting device and voltage applying means to the device, a luminant for emitting a light by receiving electrons emitted from the device, and a driving circuit for controlling a voltage applied to the device based on an external signal is characterized in that the electron emitting device is manufactured by the above described method for manufacturing the electron emitting device in the present invention.

[0020] A material for forming an electron emitting portion of an electron emitting device of the present invention, the electron emitting device having the electron emitting portion between opposing electrodes, and the electron emitting portion being formed through a heating and baking step, is characterized by being an organic metal complex represented by the following formula:

[0021]

[Chemical Formula 3]

$(R_2COO)_mM\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$

(R1, R2 are alkyls of carbon numbers 1 to 4, l is an integer of 2 to 4, m is an integer of 1 to 4, n is an integer of 0 to 2, and M is a metal).

[0022] Next, the present invention will be described more in detail.

[0023] According to the method for manufacturing an electron emitting device of the present invention, in the electron emitting portion forming step, first, material droplets for carrier formation which contain polymers having cation exchange capacities are supplied between the electrodes on

the substrate to form a carrier. When necessary, treatment such as drying or thermosetting is carried out to form a carrier of a desired shape between the electrodes. To provide this form, preferably, the material droplets are continuously supplied to form a linear or planar high-molecular film.

[0024] Then, material droplets for electron emitting portion forming in which a metallic salt solution of an organic metal complex or the like easily dissolved in water by coordinating amino alcohol having an amino and a hydroxyl in a molecule in an organic metal compound molecule is used as a main component are discharged by an ink jet or bubble jet system (abbreviated as BJ system, hereinafter), or dipped in the metallic salt solution to fix a metal on the carrier. After the fixing of the metal on the carrier, this is heated and baked under an appropriate atmosphere to form an electron emitting portion forming thin film 6. In this heating and baking step, baking may be carried out in an oxygen atmosphere or a nitrogen atmosphere.

[0025] In the method for forming the electron emitting portion forming thin film 6, preferably, the means for supplying the material droplets is an ink jet system or a BJ system.

[0026] The method for independently carrying out the carrier forming, from the metallic salt solution discharging and the dipping is preferable in terms of durability of a head portion, stabilization of droplets, and a shape and a characteristics of the electron emitting portion forming thin film 6.

[0027] As the metal salt used for the material for forming the electron emitting portion, an inorganic metal compound suitable for forming under relatively low-temperature heating and baking can used by containing an organic metal complex represented by the following formula:

[0028]

[Chemical Formula 4]

$$(R_2COO)_mM\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$$

(R1, R2 are alkyls of carbon numbers 1 to 4, l is an integer of 2 to 4, m is an integer of 1 to 4, n is an integer of 0 to 2, and M is a metal).

[0029] Preferably, a polymer having the cation exchange capacity is mainly an H (proton) type. By the H type, contamination of a metal other than in object can be prevented, and an ion exchange capacity with object metal salt can be increased. Additionally, after ion exchange/adsorption, surplus

metal salts and metal ions adsorbed on the polymers are washed and removed. Thus, it is possible to maintain constant characteristics such as resistance of the electron emitting portion forming thin film 6.

[0030]

[Operation] According to the present invention, the material droplets for carrier formation which contain main components of polymers having cation exchange capacities or adsorption abilities are discharged and, when necessary, treatment such as drying or thermosetting is carried out to form a carrier of a desired shape between the electrodes. Since no ion substances such as metallic salts are contained in the material droplets, the process is difficult to be affected by environmental conditions such as temperature and humidity during manufacturing, and a constant shape can be obtained on the substrate or the electrode. Additionally, in order to maintain this shape in the next step, drying or thermosetting can be carried out when necessary.

[0031] Then, the material droplets for electron emitting portion forming which uses the metallic salt solution as a main component are discharged, or dipped in the solution for electron emitting portion forming. Metal ions, a metal or a metal complex are diffused and carried by the carrier.

[0032] By employing such a two-phase forming method, it is possible to improve reproducibility such as the shape and the characteristic of the electron emitting portion forming thin film 6, which is formed through heating and baking under an appropriate atmosphere.

[0033] In the heating and baking, gas such as oxygen or nitrogen is supplied in accordance with a decomposing temperature and time of an organic substance such as a polymer film when necessary for the electron emitting portion forming thin film 6 in which the material is a metal inorganic compound such as a metal inorganic oxide or a metal inorganic nitride.

[0034] Subsequently, electroforming is carried out to form an electron emitting portion on the electron emitting portion forming thin film 6 to complete an electron emitting device.

[0035]

[Preferred Embodiments] Next, the present invention will be described more in detail by way of preferred embodiments.

[0036] For the material for electron emitting portion forming used according

to the present invention, a carrier forming material which contains a polymer having a cation exchange capacity as a main component, and an electron emitting portion forming material which contains a metallic salt solution such as an organic metal complex as a main component are used.

[0037] As the carrier forming material which contains the polymer having a cation exchange capacity and an adsorption ability, a commercially available ion exchange resin (e.g., DOWEX), vinyl acetate, polyvinyl alcohol (of appropriate degree of saponification), acrylic acid copolymer acryl amide gel or the like can be suitably used. This is formed into a solution by adding an appropriate solvent; generally an aqueous solvent is suitably used, but an organic solvent is added in the case of the vinyl acetate or the like. In place of a solution type, a dispersion type may be used.

[0038] Regarding the means for supplying the carrier forming material on the substrate, an arbitrary method can be used as long as droplets can be formed and supplied. However, an ink jet system is convenient because especially small droplets can be efficiently generated and supplied with proper accuracy, and good controllability. For the ink jet system, there are a system such as a piezo device for generating and supplying droplets by mechanical shocks, a BJ system for generating and supplying droplets by using a minute heater to heat and bumping, etc. In any of these systems, minute droplets of ten ng to several ten μg can be generated with good reproducibility and supplied to the substrate.

[0039] On the other hand, as a main component of the electron emitting portion forming material which contains a metallic salt solution such as an organic metal complex as a main component, an aqueous solution which contains a plurality of, or a single organic metal complex represented by, such as, the following formula:

[0040]

[Chemical Formula 5]

$$(R_2COO)_mM\{NH_n(R_1OH)_{(3-n)}\}_l$$

(R1, R2 are alkyls of carbon numbers 1 to 4, l is an integer of 2 to 4, m is an integer of 1 to 4, n is an integer of 0 to 2, and M is a metal).

[0041] The organic metal compound is used as the main component of the electron emitting portion forming thin film because in the step of obtaining a metal or a metal oxide by heating and baking the compound, a melting

point, a boiling point, a sublimation temperature, and a decomposition temperature are 1000°C in the case of a halide or a mineral salt which contains no organic components, which may be higher than a heat resistance temperature of glass or silicon wafer of a substrate generally used as a substrate of an electron emitting device.

[0042] In the case of discharging the droplets by the ink jet, for a metal concentration range of the aqueous solution, while an appropriate range slightly varies depending on a kind of a used metal element and a kind of metallic salts used, generally a range between 0.01% and over, and 5% and under is appropriate. If the metal concentration is too low, a large amount of droplets of the aqueous solution is required to supply a desired amount of a metal to the substrate. Consequently, not only the time required for supplying the droplets is made longer but also a unnecessary liquid pool is generated, which makes it impossible to achieve the object of supplying only metal to a desired position. Conversely, if the metal concentration of the aqueous solution is too high, the droplets supplied to the substrate become greatly nonuniform in the later step or during drying or baking. Consequently, the conductive film of the electron emitting portion becomes nonuniform to deteriorate characteristics of the electron emitting device.

[0043] The shape of the electron emitting portion forming thin film may be defined by one of the carrier forming material or the electron emitting portion forming material. According to the present invention, the carrier forming material is formed in a fixed shape. Thus, dipping or a coating method by a spinner may be used for the electron emitting portion forming material. In the cases other than that of discharging the droplets by the ink jet, metal concentration of the solution is similar to that of the ink jet.

[0044] In the step of heating and baking the organic metal compound, oxygen gas, nitrogen gas or the like is supplied in accordance with a temperature and time of decomposing the organic substance and when necessary to make the organic metal compound a metal inorganic compound such as an inorganic metal, an inorganic metal oxide or an inorganic metal nitride, whereby the electron emitting portion forming thin film 6 is completed.

[0045] As the metals such as metallic salt or organic metal compounds, metals which easily emit electrons by voltage application, i.e., metals which

are relatively low in work relation and stable, for example, a platinum group of Pt, Pd, Ru etc., and metals of Au, Ag, Cu, Cr, Ta, Fe, W, Pb, Zn, Sn, Hf, Y etc., can be cited.

[0046] In the organic metal compound, as an organic component other than an acetic acid, a carboxylic acid represented by a general formula $R(COO)_k$ is common.

[0047] In the general formula (I), specific examples of k=1 of R(COO)k are a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, a butyric acid, an isobutyric acid, a valeric acid, etc. Specific examples of k=2 are a succinic acid, a malonic acid, an adipic acid etc. Specific examples of k=3 are a propane-1, 2, 3-tricarboxylic acid etc. [Document: V. Lippmann, Ber, 12.1650 (1879)]. Specific examples of k=4 are a butane-1, 2, 3, 4-tetracarboxylic acid etc. [Document: W. Auwers, A. Jacob, Ber, 27,126 (1894)]

The organic metal compounds are metallic salts of such carboxylic acids. Carboxylic acids coupled with a single metal are changed from 1 to 4 depending on metal ion valence.

[0048] For example, in the case of silver, for acetic acid silver, 1 silver isostere with respect to 11 acetic acid isostere is general. In the case of palladium, it is well known that for acetic acid palladium, 2 acetic acid isostere with respect to 1 palladium isostere is general.

[0049] It is well known that yttrium (Y) forms triacetate, and lead (Pb) forms tetraacetate.

[0050] In the case of forming carborxylic acid salts by polycarboxylic acid ion of k=2 or more and metal ions of valence 2 or more, for example, in the case of a malonic acid (ions) of k=2 and palladium (ions), palladium equivalence is 1 with respect to 1 malonic acid isostere as represented by $(CH_2(COO)_2)Pd$. This molecular formula represents only an apparent ratio, and two carboxyl groups of the malonic acid are not necessarily coupled with the same palladium atoms. That is, carboxyl groups of two malonic acids adjacent to a single palladium may be coupled one by one. For example, it is represented by the following:

[0051]

[Chemical Formula 6]

$[\text{-OOCCH}_2\text{COO-Pd-OOCCH}_2\text{COO-}]$

[0052] In the case of propane of k=3-1, 2, 3-tricarboxylic acid (ions) and

palladium (ions), $(OOCCH_2CH(COO)CH_2COO)_{2/3}Pd$ is set, and m is not always an integer with respect to 1 metal isostere.

[0053] As the organic metal compound, besides the carboxylic acid, there are an amine complex, a complex such as an alkyl phosphine complex, a chelate complex, etc.

[0054] Besides the aforementioned carboxylic acid metal salts, inorganic salts such as a metal halide, a nitric acid, and sulfate can be used. The metal salts to be used are selected by considering stability of the metal salts in addition to materials, shapes and arrangement of the opposing electrodes.

[0055] In the organic metal compound solution supplied to the substrate by the aforementioned means, a conductive inorganic fine particle film is formed through the baking step, whereby an inorganic fine particle film is formed for electron emitting on the substrate. The fine particle film is a film in which a plurality of fine particles are collected. Moreover, the fine particle film indicates a film of not only a state in which fine particles are individually arranged in a microscopically dispersing manner but also a state in which fine particles are adjacent or overlapped (including an island shape) with each other. A particle size of the fine particle film means a diameter of each fine particle in which a particle shape can be recognized in the above state.

[0056] In the drying step, normally used natural drying, blow drying, heat drying etc., may be used. In the baking step, an electric furnace, and an infrared oven etc., are general. It is not always necessary to carry out the drying step and the baking step in divided separate steps, but may be carried out continuously and simultaneously. The organic metal compound is generally insulative and, in this state, the following electrical treatment called forming cannot be executed. Thus, organic metal is formed into a metal or a metal inorganic compound by heating and baking. During heating and baking, oxygen gas, nitrogen gas or the like must be supplied in accordance with a temperature and time for decomposing 90% or more of the organic substance when necessary and thus 90% or more of the organic metal compound is required to be made a metal inorganic compound such as of an inorganic metal, an inorganic metal oxide, an inorganic metal nitride and the like. The reason why 90% or more is required is because electrical

resistance becomes low within this range to enable forming process. Additionally, a remaining portion (component of 10% or less) is an organic substance or H_2O, CO, NO_x or the like, whereas the remaining portion may not be completely removed by adsorbing, occluding or coordinating depending on a metal. Nonpresence of such residues is preferable, it does not matter even if residues are present because the setting of electrical resistance to enable forming is the object.

[0057] Additionally, metal or inorganic metal compound obtained from heating and baking are in many cases a thin film made of fine particles.

[0058] Next, description will be made of a basic constitution, a manufacturing method, and features of the surface conductive electron emitting device of the present invention hereunder.

[0059] The basic constitution of the surface conductive electron emitting device to which the present invention can be applied is broadly divided into two types being planar and perpendicular.

[0060] First, the surface conductive electron emitting device will be described.

[0061] Figs. 1(a) and 1(b) are schematic views showing a constitution of a surface conductive electron emitting device to which the present invention can be applied: Fig. 1(a) is a plan view, and Fig. 1(b) is a sectional view.

[0062] In Figs. 1(a) and 1(b), a reference numeral 1 denotes a substrate, 2 and 3 device electrodes, 4 a thin film including an electron emitting portion, and 5 an electron emitting portion. For the substrate 1, a glass such as a silica glass, Na or the like in which an impurity content is reduced, a blue plate glass, a glass substrate or the like formed by laminating SiO_2 on the blue plate glass by a sputtering method or the like, ceramics such as alumina, and an Si substrate or the like can be used.

[0063] As materials for the opposing device electrodes 2 and 3, a typical conductive materials can be used. Materials can be appropriately selected from, e.g., a metal such as Ni, Cr, Au, Mo, W, Pt, Ti, Al, Cu, Pd or an alloy, or metal such as Pd, Ag, Au, RuO2, Pd-Ag a printing conductor made of a metal oxide and a glass or the like, a transparent conductor such as In2O3-SnO2, a semiconductor material such as polysilicon, etc. A device electrode interval L1, a device electrode length W, a shape of the conductive thin film 4 including the electron emitting portion, etc., are designed by

considering an applied form or the like. Preferably, the device electrode interval L can be set in a range of several thousand Å to several hundred μm, more preferably in a range of several μm to several ten μm by considering a voltage applied between the device electrodes or the like.

[0064] The device electrode length W can be set in a range of several μm to several hundred μm by considering resistance value of the electrode and electron emission characteristics. A film thickness d of each of the device electrodes 2 and 3 can be set in a range of several hundred Å to several μm.

[0065] Furthermore, not only the constitution shown in Figs. 1(a) and 1(b) but also a constitution can be employed in which the conductive thin film 4 including the electron emitting portion, and the opposing electrodes 2 and 3 are sequentially laminated on the substrate 1.

[0066] For the conductive thin film 4 including the electron emitting portion, preferably, a fine particle film made of fine particles is used in order to obtain good electron emission characteristics, and the film thickness of the conductive thin film 4 is appropriately set by considering step coverage of the device electrodes 2 and 3, a resistance value between the device electrodes 2 and 3, later-described electroforming conditions, etc. However, normally, it is preferably set in a range of several Å to several thousand Å and more preferably in a range of 10 Å to 500 Å. The resistance value is a value in which RS is between 102 and 107Ω/ . The RS appears when resistance R of a thin film having a thickness of t, a width of w and a length of l is set to R=RS(l/w). In the present specification, the forming is described by taking an example of an energization process. However, the forming process is not limited to this, but includes a process of generating a crack on the film to set a high-resistance state.

[0067] A material of the conductive thin film 4 is appropriately selected from a platinum group of Pt, Pd, Ru etc., metal such as Au, Ag, Cu, Cr, Ta, Fe, W, Pb, Zn, or Sn, a metal oxide such as PdO, SnO_2, PbO, or Sb_2O_3, a metal boride such as ZrB_2, or YB_4, a metal carbide such as TaC, or WC.

[0068] The fine particle film described here is a film in which a plurality of fine particles are collected, and the fine particle structure is employed in which fine particles are arranged in a dispersed state or a state where fine particles are adjacent to each other or overlapped with each other (including a case in which several fine particles are collected to form an island

structure as a whole). A particle size of each fine particle is in a range of several Å to several thousand Å, preferably in a range of 10Å to 200Å.

[0069] In the specification, a word "fine particle" is frequently used, and thus its meaning is described.

[0070] A small particle is called a "fine particle", and a smaller particle is called an "ultra-fine particle". A particle which is smaller than an "ultra-fine particle" and in which the number of atoms is about several hundred or less is generally called a "cluster".

[0071] However, the boundary of "fine particle", "ultra-fine particle", and "cluster" are not strict, and vary depending on characteristics to be focused onto for classification. Also, there are cases where the "fine particle" and the "ultra-fine particle" are called a "fine particle" altogether, and the description in the present specification complies with this definition.

[0072] The following description is in lines 22 to 26 of p. 195, in "Jikken Buturigaku-koza 14 Hyomen∃Biryushi" (by K. Kinoshita, issued by Kyoritsu Shuppan, Sep. 1, 1986).

[0073] "Fine particle in this paper means that the diameter is from about 2 or 3 μm to about 10 nm, especially in the case of an ultra-fine particle, a particle size is from about 10 nm to about 2 or 3 nm. Both "fine particle" and "ultra-fine particle" may be simply written as fine particles in a lump, which is not strict but an index. If the number of atoms constituting a particle is two, several tens to several hundreds, it is called a cluster."

Additionally, definition of "ultra-fine particle" in "Hayashi: Ultra-fine particles project" of Research Development Corporation of Japan is as follows in which a lower limit of a particle size is small.

[0074] "According to "Ultra-fine particle project" of Exploratory Research for Advanced Technology (1981 to 1986), a particle in which a particle size (diameter) is in a range of 1 to 100 nm is called an "ultra fine particle". Then, one ultra-fine particle is a collection of 100 to 10^8 atoms. By an atom scale, an ultra-fine particle is a large to giant particle." (1st to 4th lines of p. 2, "Ultra-fine Particle- Exploratory Research for Advanced Technology -" by S. Hayashi, R. Ueda, A. Tasaki; Mita Press, 1988). "Particle smaller than an ultra-fine particle, i.e., one particle made of several to several hundred atoms is generally called a cluster" (lines 12 to 13 of p. 2 of the same).

[0075] Based on the foregoing general names, in the present specification, a "fine particle" is a collection of many atoms/molecules, and a lower limit of a particle size is approximately several Å to 10 Å, and an upper limit is approximately several μm.

[0076] The electron emitting portion 5 is constituted of a high-resistance crack formed on a part of the conductive thin film 4 including the electron emitting portion, and dependent on a film thickness, a film quality, material of the conductive thin film 4, and a later-described electroforming method etc. Inside the electron emitting portion 5, conductive fine particles of particle sizes which are in a range of several Å to several hundred Å may be present. Such a conductive fine particle contains a part or all elements of the material constituting the conductive thin film 4 including the electron emitting portion. The electron emitting portion 5, and the conductive thin film 4 including the electron emitting portion in the vicinity thereof can have carbons and carbon compounds.

[0077] Next, the perpendicular surface conductive electron emitting device will be described.

[0078] Fig. 6 is a schematic view showing an example of a perpendicular surface conduction electron emitting device to which the surface conductive electron emitting device of the present invention can be applied.

[0079] In Fig. 6, portions similar to those of Figs. 1(a) and 1(b) are denoted by the same reference numerals thereof. A reference numeral 61 denotes a stepped portion. A substrate 1, device electrodes 2 and 3, a conductive thin film 4 including an electron emitting portion, and an electron emitting portion 5 can be made of materials similar to those of the aforementioned planar surface conductive electron emitting device. The stepped portion 61 can be made of an insulating material such as SiO_2 formed by vacuum deposition method, printing method, sputtering method or the like. A film thickness of the stepped portion 61 corresponds to the device electrode interval L1 of the planar surface conductive electron emitting device, and can be set in a range of several thousand Å to several ten μm. This film thickness is set by considering a method for forming the stepped portion, and a voltage applied between the device electrodes. However, preferably, it is set in a range of several hundred Å to several μm.

[0080] The conductive thin film 4 including the electron emitting portion is

laminated on the device electrodes 2 and 3 after the formation of the device electrodes 2 and 3 and the stepped portion 61. In Figs. 2(a) to 2(c), the electron emitting portion 5 is formed at the stepped portion 61. However, it depends on such as making conditions, forming conditions, and a shape and a position are not limited to the drawings.

[0081] There are various methods for manufacturing the aforementioned surface conductive electron emitting device, and an example is schematically shown in Figs. 2(a) to 2(c).

[0082] Hereinafter, an example of a manufacturing method is described by referring to Figs. 1(a) and 1(b), and Figs. 2(a) to 2(c). In Figs. 2(a) to 2(c), the same portions with those in Figs. 1(a) and 1(b) are denoted by the same reference numerals thereof.

[0083] 1) The substrate 1 is washed by using a detergent, pure water, an organic solvent etc., and device electrode materials are deposited by vacuum deposition method, sputtering method or the like. Then, the device electrodes 2 and 3 are formed on the substrate 1 by using, e.g., a photolithography technology (Fig. 2(a)).

[0084] 2) An organic metal solution is coated on substrate 1 on which the device electrodes 2 and 3 are disposed to form an organic metal thin film. For the organic metal solution, the solution of the organic metal compound which contains metal of the material of the conductive thin film 4 which contains the aforementioned electron emitting portion as a main element can be used. The organic metal thin film is subjected to heating and baking, and patterned by lifting-off, etching or the like to form the electron emitting portion forming thin film 6 (Fig. 2(b)). Here, the description has been made by way of the coating method of the organic metal solution. However, the forming method of the conductive thin film 4 is not limited to this, but vacuum deposition method, sputtering method, chemical vapor phase deposition method, dipping method, a spinner method or the like can be used.

[0085] 3) Subsequently, a forming step is carried out. As an example of this forming step method, a method by an energization process will be described. When power is supplied between the device electrodes 2 and 3 by using a not-shown power source, the electron emitting portion 5 with structural changes is formed on the conductive thin film 4 including the electron

emitting portion (Fig. 2(c)). By electroforming, a portion is formed in which the structure of the electron emitting portion forming thin film 6 is locally destroyed, deformed or altered. This portion constitutes the electron emitting portion 5. Figs. 4(a) and 4(b) show examples of voltage waveforms of electroforming.

[0086] A voltage waveform is preferably a pulse waveform. For this, there are a method shown in Fig. 4(a) for continuously applying a pulse in which a pulse wave peak value is set to a constant voltage, and a method shown in Fig. 4(b) for applying a voltage pulse while increasing a pulse wave peak value.

[0087] T1 and T2 in Fig. 4(a) are a pulse width and a pulse interval of the voltage waveform. Normally, T1 is set in a range of 1 μ sec., to 10 m sec., while T2 is set in a range of 10 μ sec., to 100 m sec. A peak value of a triangular wave (peak voltage during electroforming) is appropriately set in accordance width a form of the surface conductive electron emitting device. Under such conditions, for example, a voltage is applied for several sec., to several tens of minutes. The pulse waveform is not limited to the triangular wave, but a desired waveform such as a rectangular wave can be employed.

[0088] T1 and T2 in Fig. 4(b) can be similar to those of Fig. 4(a). A peak value of a triangular wave (peak voltage during electroforming) can be increased by, e.g., steps of about 0.1 V.

[0089] The end of the electroforming process can be detected by applying a voltage at the pulse interval of T2 of a level so that the electron emitting portion forming thin film 6 is not destroyed nor deformed, and measuring a current. For example, by applying a voltage of about 0.1 V, a flowing device current is measured, a resistance value is obtained, and the electroforming is completed when resistance of 1 MΩ or higher is exhibited.

[0090] 4) Preferably, treatment called an activation step is carried out for the device for which the forming has been completed. The activation step is a step by which a device current If, and an emitting current Ie are significantly changed.

[0091] The activation step can be carried out by, for example, repeating pulse application under an atmosphere containing an organic substance gas as in the case of the electroforming. This atmosphere can be generated by

using residual organic gas in an atmosphere, for example, when the vacuum container is exhausted by using an oil diffusion pump, a rotary pump or the like, or can be generated by introducing gas of a appropriate organic substance into vacuum sufficiently exhausted temporarily by an ion pump or the like. Preferable gas pressure of the organic substance in this case is set appropriately depending on a case as it varies due to the forms of the application, a shape of the vacuum container, a kind of organic substance, etc. As appropriate organic substances, aliphatic hydrocarbons such as alkane, alkene, an alkyne, aromatic hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, amines, organic acids such as a phenolic acid, a carboxylic acid, and a sulfonic acid, etc., can be cited. Specifically, a saturated hydrocarbon such as methane, ethane or propane represented by C_nH_{2n+2}, an unsaturated hydrocarbon such as ethylene or propylene represented by a composition formula of C_nH_{2n} or the like, benzene, toluene, methanol, ethanol, formaldehyde, acetaldehyde, acetone, methyl ethyl ketone, methylamine, ethylamine, phenol, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid etc., can be used. By this process, a carbon or a carbon compound is deposited on the device from the organic substance present in the atmosphere, and a device current If and an emitting current Ie are significantly changed.

[0092] Determination of the completion of the activation step is appropriately made by measuring the device current If and the emitting current Ie. A pulse width, a pulse interval, a pulse wave peak value, etc., are appropriately set.

[0093] The carbon or the carbon compound is a graphite (containing so-called HOPG, PG, GC, HOPG indicates a nearly perfect graphite crystal structure, PG a slightly disturbed crystal structure in which a crystal particle is about 200 Å, and GC a more greatly disturbed crystal structure in which a crystal particle is about 20 Å) amorphous carbon (indicating an amorphous carbon, and a mixture of an amorphous carbon and a fine crystal of the aforementioned graphite), and the film thickness is preferably set in a range of 500 Å or less.

[0094] 5) Preferably, the electron emitting device obtained through such a step is subjected to a stabilization step. This is a step of exhausting the organic substance from the vacuum container. Preferably, for a vacuum

exhauster which exhausts the vacuum container, a device which does not use oil is used so as to prevent an influence of oil generated from the exhauster device on device characteristics. Specifically, a vacuum exhauster such as a sorption pump or an ion pump can be cited.

[0095] In the activation step, if an oil diffusion pump is used as the exhauster, and organic gas of an oil component generated therefrom is used, partial pressure of this component must be reduced to as small as possible. Partial pressure of the organic component in the vacuum container is preferably set to 1×10^{-8} Torr or lower in which almost none of the aforementioned carbons or carbon compounds are newly deposited, more preferably, 1×10^{-10} Torr or lower. When the vacuum container is exhausted, preferably, the entire vacuum container is heated to facilitate exhausting of organic substance molecules stuck to the inner wall of the vacuum container or adsorbed on the electron emitting device. Preferred heating conditions in this case are 80 to 200°C, for 5 hours or more. However, the present invention is not particularly limited to these conditions. The step is carried out by appropriately selected conditions such as a size and a shape of the vacuum container, a constitution of the electron emitting device, etc. Pressure in the vacuum container must be reduced as low as possible, preferably 1 to 3×10^{-7} Torr or lower, and more preferably 1×10^{-8} Torr or lower.

[0096] Preferably, an atmosphere during driving after the stabilization step maintains the atmosphere at the completion time of the stabilization process. However, the atmosphere is not limited to this. If the organic substance is sufficiently removed, sufficiently stable characteristics can be maintained even if a degree of vacuum itself is slightly lowered. By employing such a vacuum atmosphere, new deposition of carbons or carbon compounds can be suppressed and, as a result, the device current If and the emission current Ie are stabilized.

[0097] Description will be made of basic characteristics of the electron emitting device to which the present invention can be applied, obtained through the foregoing steps by referring to Figs. 3 and 5.

[0098] Fig. 3 is a schematic view showing an example of a vacuum processor, which comprises a function as a measuring and evaluating device. In Fig. 3, same portions to those indicated in Figs. 1(a) and 1(b) are denoted by

same reference numerals thereof. In Fig. 3, a reference numeral 35 denotes a vacuum container 35. An electron emitting device is arranged in the vacuum container. That is, a reference numeral 1 denotes a substrate which constitutes the electron emitting device, 2 and 3 device electrodes, 4 a conductive thin film including an electron emitting portion, and 5 an electron emitting portion. A reference numeral 30 denotes an ammeter for measuring a device current If flowing through the conductive thin film 4 including the electron emitting portion between the device electrodes 2 and 3, 31 a power source for applying a device voltage Vf to an electron emitting device, and 32 an ammeter for measuring the emitted current Ie which is emitted from the electron emitting portion 5 of the device. A reference numeral 33 denotes a high-voltage power source for applying a voltage to an anode electrode 34, and 34 an anode electrode for capturing the emitted current Ie which is emitted from the electron emitting portion of the device. As an example, measurement can be carried out by setting a voltage of the anode electrode in a range of 1 kV to 10 kV, and a distance H between the anode electrode and the electron emitting device in a range of 2 mm to 8 mm.

[0099] In the vacuum container 35, an equipment such as a not-shown vacuum gauge or the like necessary for measurement under a vacuum atmosphere is disposed, and thus measurement and evaluation can be carried out under a desired vacuum atmosphere. An exhaust pump is constituted of a normal high-vacuum device system which includes a turbo pump and a rotary pump, and a super-high vacuum device system which includes an ion pump or the like. The indicated entire vacuum processor in which an electron source substrate is arranged can be heated up to 200 degrees centigrade by a not-shown heater. Thus, by using this vacuum processor, the foregoing steps after the electroforming can be carried out.

[0100] Fig. 5 is a view schematically showing a relation among the emitting current Ie, the device current If and the device voltage Vf measured by the vacuum processor shown in Fig. 3. In Fig. 5, since the emitting current Ie is extremely small compared with the device current If, arbitrary units are adopted. The vertical and horizontal axes are in linear scales.

[0101] As is apparent from Fig. 5, the surface conduction type electron emitting device to which the present invention can be applied has three

characteristics relative to the emitted current Ie.

[0102] Specifically, (i) when a device voltage equal to or higher than a specific voltage (referred to as a threshold voltage, Vth in Fig. 5) is applied to the present device, the emitted current Ie is sharply increased, while upon application of the threshold voltage Vth or lower, the emitted current Ie can hardly be detected. That is, the electron emitting device is a nonlinear device having a definite threshold voltage Vth relative to the emitted current Ie.

[0103] (ii) Since the emitted current Ie depends on a monotonic increase in the device voltage Vf, the emitted current Ie can be controlled by use of the device voltage Vf.

[0104] (iii) The emitted charges to be captured by the anode electrode 34 depend on the length of time for which the device voltage Vf is applied. That is, the strength of the charges to be captured by the anode electrode 34 can be controlled by use of the length of time for which the device voltage Vf is applied.

[0105] As can be understood from the above explanation, the electron emission characteristics of the surface conduction type electron emitting device, to which the present invention can be applied, can be easily controlled in accordance with an input signal. By utilizing the characteristics, the present invention can be applied to various fields, such as an electron source in which a plurality of electron emitting devices are arranged and an image forming apparatus.

[0106] In Fig. 5, an example in which the device current If is monotonically increased relative to the device voltage Vf (hereinafter referred to as an "MI characteristic") has been given by a solid line. There is another case (not shown) where the device current If has a voltage control type negative resistance characteristic relative to the device voltage Vf (hereinafter referred to as a "VCNR characteristic"). Further, these characteristics can be controlled by adjusting the above described processes. Hereinafter, an applied example of the electron emitting device to which the present invention can be applied will be described. A plurality of the surface conduction type electron emitting devices to which the present invention can be applied are arranged on a substrate to provide, for example, an electron source or an image forming apparatus.

[0107] Various types of arrangements can be adopted for the electron emitting devices.

[0108] One example is a ladder-shaped configuration, in which a number of electron emitting devices arranged in parallel are connected at ends thereof to form a number of rows of electron emitting devices (this is referred to as a row direction), and a control electrode (also referred to as a grid) is arranged in the direction perpendicular to the rows (this is referred to as a column direction) above the electron emitting device , thereby controlling electrons emitted from the electron emitting devices. As another example arrangement, a plurality of electron emitting devices are arranged in rows and columns in the X direction and the Y direction, and one electrodes of the electron emitting devices arranged in the same row are connected to a wire in the X direction in common, while the other electrodes of the electron emitting devices arranged in the same column are connected to a wire in the Y direction in common. This configuration is a so-called simple matrix configuration. First, the simple matrix configuration will be described in detail below.

[0109] As is described above, the surface conduction type electron emitting device to which the present invention can be applied has the characteristics (i) to (iii). Specifically, when the threshold voltage or higher is applied, the electrons emitted from the surface conduction type electron emitting device can be controlled by using the peak value and the width of a pulse voltage that is applied between the device electrodes located facing each other. On the other hand, when the threshold voltage or lower is applied, few electrons are emitted. According to this characteristic, even when a number of the electron emitting devices are arranged, if the pulse voltage is appropriately applied to the individual devices, a surface conduction electron emitting device can be selected in accordance with an input signal, and the number of electrons emitted can be controlled.

[0110] Based on this principle, description will be given, with reference to Fig. 7, regarding an electron source substrate obtained by arranging a plurality of the electron emitting devices to which the present invention can be applied. In Fig. 7, reference numeral 71 denotes an electron source substrate; 72, X-direction wiring; and 73, Y-direction wiring. Reference numeral 74 denotes a surface conduction type electron emitting device; and

75, a connection line. Note that the surface conduction type electron emitting device 74 may be either the planar type or the vertical type described above.

[0111] M lines of the X-direction wiring 72 includes DX1, DX2, ... and DXm, and can be configured with conductive metal or the like that is formed by using a method such as vacuum deposition, printing or sputtering. The material, the film thickness and the width of the wiring are set appropriately. N lines of the Y-direction wiring 73 include DY1, DY2, ... and DYn, and are made in the same manner as that of the X-direction wiring 72. An inter-layer insulating layer (not shown) is provided between m lines of the X-direction wiring 72 and n lines of the Y-direction wiring 73 to electrically separate these wirings (m and n are positive integers).

[0112] The inter-layer insulating layer (not shown) includes SiO_2 and the like that are formed by using a method such as vacuum deposition, printing or sputtering. For example, the insulating layer is formed in a desired shape across the entire surface or part of the surface of the substrate 71 on which the X-direction wiring 72 is provided, and the film thickness, the material and the manufacturing method thereof, in particular, are appropriately designated in order to resist the potential difference at the inter sections of lines of the X-direction wiring 72 and the Y-direction wiring 73. The X-direction wiring 72 and the Y-direction wiring 73 are lead out to provide external terminals.

[0113] Pairs of electrodes (not shown) that constitute the surface conduction type electron emitting devices 74 are electrically connected by m lines of the X-direction wiring 72, n lines of the Y-direction wiring 73 and the connection lines 75 made of conductive metal and the like.

[0114] The material for the wirings 72 and 73, the material for the connection lines 75, the material for the connection lines 75 and the material for pairs of device electrodes may partially or totally consist of the same elements, or may consist of different elements. These materials are properly selected depending on, for example, the material employed for the device electrodes. When the material for the device electrodes is the same as that for the wirings, the lines of the wiring connected to the device electrodes can also serve as the device electrodes. Scan signal transmission means (not shown) is connected to the X-direction wirings 72. The scan

signal transmission means transmits a scan signal for selecting a row of the surface conduction type electron emitting devices 74 arranged in the X-direction. Meanwhile, modulation signal generation means (not shown) is connected to the Y-direction wiring 73. The modulation signal generation means modulates each column of the surface conduction type electron emitting devices arranged in the Y-direction in accordance with an input signal. A driving voltage applied to each electron emitting device is supplied as a voltage difference between a scan signal and a modulation signal applied to the device.

[0115] With this configuration, each device can be selected and independently driven by using simple matrix wiring.

[0116] Referring to Figs. 8, 9 and 10, description will be given regarding an image forming apparatus constituted by using the electron source having the above described simple matrix configuration. Fig. 8 is a schematic diagram showing an example of a display panel of the image forming apparatus, and Figs. 9(a) and 9(b) are schematic diagrams of fluorescent films used for the image forming apparatus. Fig. 10 is a block diagram showing an example of a driving circuit for presenting a display in accordance with an NTSC television signal.

[0117] In Fig. 8, reference numeral 71 denotes an electron source substrate on which a plurality of electron emitting devices are arranged; 81, a rear plate to which the electron source substrate 71 is fixed; and 86, a face plate in which a fluorescent film 84, a metal back 85, etc., are formed on the internal face of a glass substrate 83. Reference numeral 82 denotes a support frame, and the rear plate 81 and the face plate 86 are connected to the support frame 82 using frit glass or the like. Reference numeral 88 denotes an outer case, which is sealed by being annealed, for example, in an ambient atmosphere or a nitrogen atmosphere at a temperature ranging from 400 to 500 °C for ten minutes or longer.

[0118] An electron emitting portion 74 corresponds to the electron emitting portion 1 in Fig. 1. Reference numerals 73 and 74 denote X-direction wiring and Y-direction wiring, respectively, connected to pairs of device electrodes of the surface conduction type electron emitting devices.

[0119] As is described above, the outer case 88 includes the face plate 86, the support frame 82 and the rear plate 81. Since the rear plate 81 is mainly

provided in order to reinforce the strength of the substrate 71, the rear plate 81 can be eliminated for the substrate 71 that has a sufficient strength itself. That is, by directly attaching the support frame 82 to the substrate 71, the outer case 88 may include the face plate 86, the support frame 82 and the substrate 71. Further, by providing a support member (not shown) called a spacer between the face plate 86 and the rear plate 81, an outer case 88 having a sufficient strength relative to the atmospheric pressure can be constituted.

[0120] Figs. 9(a) and 9(b) are schematic diagrams showing fluorescent films. A fluorescent film 84, if monochrome, can be made using only a fluorescent substance. A color fluorescent film can be made using a black conductive material 91 and a fluorescent substance 92, called a black stripe or a black matrix depending on the arrangement of the fluorescent substances. The reasons for providing the black stripe or the black matrix is that, for a color display, the gaps between each fluorescent substances 92 of the three primary colors required of a color display are blacked to make color mixture and the like less noticeable, and that the deterioration of contrast due to external light reflection on the fluorescent film 84 is suppressed. The material used for the black stripe can be a common material containing graphite as a primary element, or a conductive material having low light transmittance and low light reflectance.

[0121] The method for coating the fluorescent substance on the glass substrate 93 can be a precipitation method, a printing method or the like regardless of monochrome or color. Generally, the metal back 85 is provided for the inner side of the fluorescent film 84. The reasons for providing the metal back are that inward light of the light emitted by the fluorescent substance is subjected to specular reflection toward the face plate 86 to improve luminance; that the metal back can serve as an electrode for applying an electron beam accelerating voltage; that the fluorescent substance is protected from damage due to collisions of negative ions generated in the external case; and the like. The metal back can be fabricated in such a manner that after the fluorescent film is fabricated, the inner surface of the fluorescent film is subjected to a smoothing process (generally called "filming"), and thereafter an Al layer is deposited by vacuum deposition, for example.

[0122] In the face plate 86, a transparent electrode (not shown) may be provided on the outer face of the fluorescent film 84 in order to further increase the conductivity of the fluorescent film 84.
[0123] In performing the above described sealing, for a color fluorescent film, the fluorescent substances of each of the colors need to be correlated with the electron emitting devices, and appropriate aligning is inevitable.
[0124] The image forming apparatus in Fig. 8 is manufactured in the following manner, for example.
[0125] Similarly the above described stabilization process, while being heated appropriately, the outer case 88 is exhausted through an exhaust pipe (not shown) by an exhaust device, such as an ion pump or a sorption pump, which does not employ oil. When an atmosphere containing a satisfactorily low organic material level is obtained at a vacuum level of about 10^{-7} Torr, the outer case 88 is sealed. In order to maintain the vacuum level in the sealed outer case 88, a gettering process may be performed. This is a process in which immediately before or after the outer case 88 is sealed, a getter disposed at a predetermined position (not shown) in the outer case 88 is heated by using resistance heating, high-frequency heating or the like to deposit a film. The getter contains Ba and the like as primary elements generally, and through the absorption of the deposited film, a vacuum level of, for example, 1×10^{-5} to 1×10^{-7} Torr is maintained. Here, the process performed following the process of forming the surface conduction type electron emitting device can be properly designated.
[0126] Next, referring to Fig. 10, description will be given regarding an example of the configuration of the driving circuit for presenting a television display based on an NSTC television signal, on a display panel constituted by using the electron source that has a simple matrix configuration. In Fig. 10, reference numeral 101 denotes an image display panel; 102, a scan circuit; 103, a control circuit; and 104, a shift register. Reference numeral 105 denotes a line memory; 106, a sync signal separation circuit; 107, a modulation signal generator; and reference symbols Vx and Va, direct-current voltage power sources.
[0127] The display panel 101 is connected to an external electric circuit through terminals Dox1 to Doxm, terminals Doy1 to Doyn and a high voltage terminal Hv. A scan signal is applied to the terminals Dox1 to

Doxm to sequentially drive the electron sources provided in the display panel, i.e., a group of the surface conduction type electron emitting devices that are wired in a matrix shape of M rows and N columns, one row (N devices) by one row.

[0128] A modulation signal is applied to the terminals Dy1 to Dyn to control an electron beam emitted by each surface conduction type electron emitting device in a row that is selected by the scan signal. A direct-current voltage of 10 K[V], for example, is applied to the high voltage terminal Hv by the direct-current voltage power source Va. This is an accelerating voltage for providing sufficient energy to excite the fluorescent substances for the electron beam emitted from the surface conduction type electron emitting device.

[0129] The scan circuit 102 will now be described. This scan circuit includes therein M switching elements (schematically shown as S1 to Sm in Fig. 10). The switching element selects either the output voltage of the direct-current voltage power source Vx or 0 [V] (ground level) and are electrically connected to the terminals Dx1 to Dxm of the display panel 101. The switching elements S1 to Sm operates based on a control signal Tscan outputted by the control circuit 103, and can be configured by combining switching elements, such as FETs.

[0130] In this embodiment, based on the characteristics (electron emission threshold value) of the surface conduction type electron emitting device, the direct-current voltage power source Vx is set to output a constant voltage such that the driving voltage applied to a device that is not being scanned is equal to or lower than the electron emission threshold voltage.

[0131] The control circuit 103 has a function for adjusting the operations of the respective sections so that an appropriate display can be provided based on an externally inputted image signal. The control circuit 103 generates control signals Tscan, Tsft and Tmry for each of the sections based on a sync signal Tsync transmitted from the sync signal separation circuit 106.

[0132] The sync signal separation circuit 106 is a circuit for separating a sync signal component and a luminance signal component from an externally inputted NTSC television signal, and can be constituted by using a general frequency separation (filter) circuit and the like. The sync signal separated by the sync signal separation circuit 106 includes a vertical sync

signal and a horizontal sync signal. For the convenience of the explanation in this embodiment, the sync signal is shown as a Tsync signal in the drawing, and the luminance signal component for an image separated from the television signal is represented as a DATA signal. The DATA signal is inputted to the shift register 104.

[0133] The shift register 104 is for performing, for each line of an image, serial/parallel conversion of the DATA signals serially inputted in a time series and operates based on the control signal Tsft transmitted from the control circuit 103 (that is, the control signal Tsft can be a shift clock for the shift register 104). The data for one line of the image obtained by the serial/parallel conversion (corresponding to data for driving N electron emitting devices) are outputted as N parallel signals Id1 to Idn by the shift register 104.

[0134] The line memory 105 is a storage device for storing the data for one line of the image only during a required period, and the contents of Id1 to Idn are properly stored in accordance with the control signal Tmry transmitted from the control circuit 103. The stored contents are outputted as I'd1 to I'dn and inputted into the modulation signal generator 107.

[0135] The modulation signal generator 107 is a signal source for appropriately modulating driving of each surface conduction type electron emitting devices depending on the image data I'd1 to I'dn. The outputted signal therefrom is applied to Doyn to the surface conduction type electron emitting devices in the display panel 101 through the terminals Doy1.

[0136] As is described above, the electron emitting device to which the present invention can be applied has the following basic characteristics relative to the emitted current Ie. Specifically, the obvious threshold voltage Vth is present to cause electron emission, and the electron emission occurs only when a voltage equal to or higher than Vth is applied. The emitted current is also changed in accordance with a change in a voltage applied to the device, relative to the voltage equal to or higher than the electron emission threshold value. Therefore, in the case of applying a pulse voltage, when a voltage equal to or lower than the electron emission threshold value is applied to the device, electron emission does not occur. However, when a voltage equal to the electron emission threshold value is

applied, an electron beam is output. At this time, the strength of the output electron beam can be controlled by changing a pulse peak value Vm. Further, the total amount of the charges of the electron beams to be outputted can be controlled by changing a pulse width Pw.

[0137] Accordingly, a voltage modulation method, a pulse width modulation method or the like can be employed as a method for modulating the electron emitting device in accordance with an input signal. When the voltage modulation method is employed, a voltage modulation circuit which generates a voltage pulse having a constant length and appropriately modulates the pulse peak value in accordance with inputted data can be used as the modulation signal generator 107.

[0138] When the pulse width modulation method is employed, a pulse width modulation circuit which generates a voltage pulse having a constant peak value and appropriately modulates the width of the voltage pulse in accordance with inputted data can be used as the modulation signal generator 107.

[0139] The shift register 104 and the line memory 105 may employ either a digital signal type or an analog signal type. This is because it is efficient that the serial/parallel conversion and storing of an image signal be performed at a predetermined speed.

[0140] When the digital signal type is employed, the output signal DATA of the sync signal separation circuit 106 needs to be digitized. For this, it is efficient to provide an A/D converter for an output portion of the circuit 106. In connection with this, a circuit used for the modulation signal generator 107 slightly differs depending on whether a digital signal or an analog signal is outputted by the line memory 105. That is, when the voltage modulation method using a digital signal is employed, a D/A conversion circuit, for example, is used for the modulation signal generator 107, and an amplification circuit is added as needed. When the pulse width modulation method is employed, a circuit of a combination of, for example, a fast oscillator, a counting device (counter) for counting the number of waves outputted by the oscillator, and a comparison device (comparator) for comparing the value outputted by the counting device with the value output by the memory is used as the modulation signal generator 107. As needed, an amplifier can be added for amplifying the voltage of the modulation

signal to be outputted by the comparator after subjected to pulse width modulation to obtain the driving voltage for the surface conduction type electron emitting device.

[0141] When the voltage modulation method using an analog signal is employed, an amplification circuit using an operating amplifier, for example, can be employed as the modulation signal generator 107, and as needed, a level shifting circuit can be added. When the pulse width modulation method is employed, a voltage control oscillator (VCO), for example, can be employed, and as needed, an amplifier can be added for amplifying the voltage of the obtained signal up to the driving voltage for the surface conduction type electron emitting device.

[0142] In the image forming apparatus which can be thus configured and to which the present invention can be applied, a voltage is applied to the electron emitting devices through the outer terminals Dox1 to Doxm and Doy1 to Doyn, and thereby electron emission occurs. Through the high voltage terminal Hv, a high voltage is applied to the metal back 85 or the transparent electrode (not shown), and thereby an electron beam is accelerated. The accelerated electrons collide with the fluorescent film 84 to cause light emission, and thereby an image is formed.

[0143] The configuration of the image forming apparatus described above is an example to which the present invention can be applied, and various modifications, based on the technical ideas of the present invention, can be adopted. Although the NTSC type has been employed as the input signal, the input signal is not limited to this type, and PAL, SECAM, or another type can be employed, as well as a TV signal type (e.g., a high definition TV type including a MUSE type) including multiple scan lines.

[0144] Next, referring to Figs. 11 and 12, description will be given regarding an electron source having a ladder-shaped configuration and an image forming apparatus.

[0145] Fig. 11 is a schematic diagram showing an example of the electron source having the ladder-shaped configuration. In Fig. 11, reference numeral 110 denotes an electron source substrate; and 111, an electron emitting device. Reference numeral 112 and symbols Dx1 to Dx10 denote common wires for connecting the electron emitting devices 111. A plurality of the electron emitting devices 111 are arranged on the substrate 110 in

parallel in the X direction (these are referred to as device rows). A plurality of the device rows are arranged to constitute the electron source. When the driving voltage is applied between the common wires Dx2 to Dx9 of the device rows, each device row can be independently driven. That is, a voltage equal to or higher than the electron emission threshold value is applied to a device row which is desired to emit an electron beam, while a voltage equal to or lower than the electron emission threshold value is applied to a device row which is not to emit an electron beam. Of the common wires Dx2 to DX9 between the device rows, DX2 and DX3, for example, may be a single wire.

[0146] Fig. 12 is a schematic diagram showing an example of a panel structure of an image forming apparatus that includes the electron source having a ladder-shaped configuration. Reference numeral 120 denotes a grid electrode; 121, a through hole through which electrons are passed; and 122, outer terminals Dox1, Dox2, ... and Doxm. Reference numeral 123 denotes outer terminals G1, G2, ... and Gn connected to the grid electrode 120; and 124, an electron source substrate in which a single wire is employed as each common wire between two of the device rows. In Fig. 12, the same reference numerals are used to denote the same portions as those in Figs. 8 and 11. A great difference between this image forming apparatus and the image forming apparatus in Fig. 8, which has a simple matrix configuration, is whether or not the grid electrodes 120 are provided between the electron source substrate 110 and the face plate 86.

[0147] In Fig. 12, the grid electrodes 120 are provided between the substrate 110 and the face plate 86. The grid electrodes 120 are for modulating electron beams emitted from the surface conduction type electron emitting devices. In order that the electron beams are passed through the electrodes having a stripe shape that are positioned perpendicular to the device rows in the ladder-shaped configuration, circular openings 121 are formed on the grid electrodes 120 for the respective devices. The shape and setting position of the grids are not limited to those shown in Fig. 12. For example, a number of ports, arranged in a mesh shape, can be formed as openings, and the grids may be disposed around or near the surface conduction type electron emitting devices.

[0148] The outer terminals 122 and the grid outer terminals 123 are

electrically connected to a control circuit (not shown).

[0149] In the image forming apparatus of this embodiment, the device rows are sequentially driven (scanned) one by one, and synchronously, a modulation signal for one line of an image is simultaneously applied to the grid electrode array. Thus, the irradiation of the fluorescent substances by each electron beam is controlled, and an image can be displayed for each line.

[0150] The image forming apparatus of this invention can be used as a display unit for television broadcasting, of a display unit for a television conference system, a computer or the like, as well as an image forming apparatus, for example, which serves as an optical printer constituted by using a photosensitive drum and the like.

[0151]

[Examples]

Example 1

A 1% aqueous polyvinyl alcohol solution having a saponification degree of 80% was employed as a first electron emitting portion forming material.

[0152] Palladium acetate-monoethanolamine (hereinafter referred to as PA-ME) used for this example was synthesized in the following manner.

[0153] 10 g of palladium acetate was suspended in 200 cm^3 of IPA, and 16.6 g of monoethanol amine was further added, and the resultant was stirred at a room temperature for four hours.

[0154] After the reaction was completed, the solid material was removed from the IPA, dissolved in ethanol and filtered. The PA-ME was recrystallized from the filtrate.

[0155] Through a DSC measurement performed in the air, the decomposition temperature for the PA-ME was 272℃.

[0156] For the electron emitting device of this example, the electron emitting device of the type shown in Figs. 1(a) and 1(b) was fabricated. Fig. 1(a) is a plan view of this device, and Fig. 1(b) is a sectional view thereof. Further, in Figs. 1(a) and 1(b), reference numeral 1 denotes a substrate; 2 and 3, device electrodes for applying a voltage to the devices; 4, a thin film including an electron emitting portion ; and 5, the electron emitting portion . Note that, in Fig. 1(a), L1 represents a device electrode interval between the

device electrodes 2 and ; W, the width of the device electrodes; d, the thickness of the device electrodes; and W', the width of the device.

[0157] A method for manufacturing the electron emitting device of this example will be described with reference to Fig. 2. Note that the same reference numerals are used to represent the portions as in Fig. 1.

[0158] A quartz substrate, employed as the substrate 1, was satisfactorily washed using an organic solvent and pure water, and dried by air heated at 200℃. The device electrodes 2 and 3, made of Au, were formed on the surface of the substrate 1 (Fig. 2(a)). At this time, the device electrode interval L1 was set to 3 μm, and the width W of the device electrodes was set to 500 μm, and the thickness d thereof was set to 1000 Å.

[0159] By using a BJ ink jet apparatus (BJ-10V, by Canon inc.), the first electron emitting portion forming material, which contains macromolecules having a cation exchange function, was coated between the device electrodes 2 and 3 and dried to form a carrier between the electrodes.

[0160] Sequentially, 0.84 g of PA-ME was dissolved in 12 g of water (2.0 wt%) for use as a second electron emitting portion forming material containing an organometallic compound. By using the BJ ink-jet apparatus (BJ-10V, by Canon Inc.), the second material was coated between the device electrodes 2 and 3, and metal complex ions were attached to the carrier, and the resultant structure was dried.

[0161] The obtained structure was heated at 300℃ in an oven, in the atmosphere, to decompose and deposit the PA-ME on the substrate, and a particulate film made of palladium oxide fine particles (average particle size: 65 Å) was formed to obtain the electron emitting portion forming thin film 6 (Fig. 2(b)). It was confirmed by X-ray analysis that the film was made of palladium oxide. Here, the width W' of the electron emitting portion forming thin film 6 (width of the device) was set to 300 μm, and the thin film 6 was disposed substantially in the center between the device electrodes 2 and 3. Further, the thickness of the electron emitting portion forming thin film 6 was 100 Å, and the sheet resistance was 5×10^4 Ω/□.

[0162] The particulate film in this example is a film made of a set of multiple particulates. As a microstructure thereof, the film is not only in a state where the individual fine particles are dispersed, but also in a state where the fine particles are located adjacent to each other and overlap each

other (including an island-shaped state). The particle size is the size of a fine particle the shape of which can be identified in the above described state.

[0163] Next, as is shown in Fig. 2(c), an electroforming process was performed on the electron emitting portion forming thin film 6 by applying a voltage between the device electrodes 2 and 3, and thereby the electron emitting portion 5 was obtained. The voltage waveform in the electroforming process is shown in Fig. 4.

[0164] In Fig. 4, T1 and T2 respectively represent a pulse width and a pulse interval of the voltage waveform. In this example, T1 was defined as 1 m second; T2 was defined as 10 m seconds; the peak value (peak voltage during the electroforming process) of a triangular wave was defined as 5 V; and the electroforming process was performed for sixty seconds in a vacuum atmosphere of about 1×10^{-6} Torr.

[0165] The thus obtained electron emitting portion 5 was in a state where fine particles containing palladium as a primary element were dispersed. The average size of the fine particles was 28 Å.

[0166] The electron emission characteristic of the thus obtained device was measured. Fig. 3 is a schematic diagram showing the structure of a measurement evaluation apparatus.

[0167] In Fig. 3, reference numeral 1 denotes a substrate; 2 and 3, device electrodes; 4, a thin film including an electron emitting portion ; 5, the electron emitting portion ; 31, a power source for applying a voltage to the device; 30, an ammeter for measuring a device current If; 34, an anode electrode for measuring a emitted current Ie which is emitted by the device; 33, a high voltage power source for applying a charge to the anode electrode 34; and 32, an ammeter for measuring the emitted current. In the measurement of the device current If and the emitted current Ie of the electron emitting device , the power source 31 and the ammeter 30 are connected between the device electrodes 2 and 3, and the anode electrode 34, to which the power source 33 and the ammeter 32 are connected, is arranged above the electron emitting device . Further, the electron emitting device and the anode electrode 34 are disposed in a vacuum device. This vacuum device includes units (not shown), such as an exhaust pump and a vacuum gauge, which are required for the vacuum device so

that the measurement and the evaluation of the device can be conducted under a desired vacuum condition. In this example, the distance between the anode electrode and the electron emitting device was set to 4 mm, the potential of the anode electrode was set to 1 Kv, and the vacuum level in the vacuum device at the time of the measurement of the electron emission characteristic was set to 1×10^{-6} Torr.

[0168] By using the thus arranged measurement evaluation apparatus, the device voltage was applied between the electrodes 2 and 3 of the electron emitting device described above, and the device current If and the emitted current Ie produced at this time were measured. Then, the current-voltage characteristic as shown in Fig. 5 was obtained. For the device in this example, the emitted current Ie was sharply increased at a device voltage of about 8 V. At a device voltage of 16 V, the device current If was 2.3 mA, and the emitted current Ie was 1.2 μA. The electron emission efficiency η = Ie/If (%) was 0.05%.

[0169] In the above described example, the triangular wave pulse is applied between the device electrodes to perform the electroforming process when forming the electron emitting portion. However, the wave to be applied between the device electrodes is not limited to a triangular wave, and another desired wave, such as a square wave, may be employed. The pulse peak value, the pulse width and the pulse interval of the wave are also not limited to the above values, and desired values can be selected so long as a satisfactory electron emitting portion can be formed.

[0170]Example 2

In Example 1, the first electron emitting portion forming material was ejected by the BJ ink-jet apparatus and was dehydrated under a heat of 150℃ for thirty minutes to form the carrier between the device electrodes. Thereafter, the resultant structure was immersed in the second electron emitting portion forming material similar to that used in Example 1 at 20°C for one hour, and metallic ions were held by the carrier. The electron emitting device was manufactured using the same annealing and electroforming processes as those in Example 1.

[0171]Example 3

A polymer having an average size of 2 μm was employed in which the benzene nuclei of the copolymer of 95% styrene-5% divinyl benzene are

sulfonated (one sulfonic acid group on average for one benzene nucleus) (a weight of about four pico g/one polymer particle). The polymer collection was performed three times using hydrochloric washing and centrifugal separation to obtain the H type. This H type was then dispersed in water to be used as the first electron emitting portion forming material.

[0172] 1 wt% of aqueous acetylacetone nickel solution was employed as the second electron emitting portion forming material.

[0173] The first and second electron emitting portion forming materials were sequentially ejected using the same means as that used in Example 1, and the resultant structure was baked at 350℃ to deposit the electron emitting portion forming thin film 6. Since acetylacetone nickel is a sublimate, it had been generally difficult to obtain a constant amount of nickel when the acetylacetone nickel was heated up to its decomposition temperature. However, in the present invention, since nickelwas held by the carrier, the nickel was not sublimated, and therefore the electron emitting portion forming thin film 6 could be appropriately formed.

[0174] Since this thin film is easily oxidized, the structure was stored in a helium atmosphere until the electroforming process was completed.

[0175]Example 4

The same method as that used in Example 3 was employed except that 1 wt% of aqueous nickel chloride solution was used as the second electron emitting portion forming material. Although nickel chloride has a high thermal decomposition temperature, the sulfonic acid nickel portion is thermally decomposed together with the thermal decomposition of the main framework such as styrene, in a state where nickel chloride is carried by a polymer. Therefore, when the structure was baked at a temperature of 350℃, the object electron emitting portion forming thin film 6 could be obtained.

[0176]Example 5

When an aqueous polyaryl amine solution is employed as the first electron emitting portion forming material, transition metal can be attached. In this example, an aqueous sodium chloroplatinate (II) solution was employed as the second electron emitting portion forming material. Platinum was attached as a complex, and the resultant structure was baked to obtain the electron emitting portion forming thin film 6 .

[0177]<u>Example 6</u>

Fig. 13 is a plan view of part of an electron source, and Fig. 14 is a sectional view taken along the A-A' line in Fig. 13. Note that the same reference numerals as those used in Figs. 1 to 18 represent the same components. Reference numeral 1 denotes a substrate; 72, X-direction wiring corresponding to Dxm in Fig. 7 (also referred to as lower wiring); 73, Y-direction wiring corresponding to Dyn in Fig. 7 (also referred to as upper wiring); 4, a thin film including an electron emitting portion; 2 and 3, device electrodes; 141, an interlayer insulating layer; and 142, a contact hole for electrically connecting the device electrode 2 and the lower line 72.

Step-a

A 0.5 μm thick silicon oxide film was formed on a blue glass plate that had been washed and cleaned by the sputtering method to obtain the substrate 1, and a 50 Å thick Cr layer and a 6000 Å thick Au layer were sequentially laminated on the substrate 1 using vacuum deposition. Then, a photoresist (AZ1370, by Hoechst) was coated by spinner coating and baked, and thereafter the obtained photomask image was irradiated and developed to form a resist pattern for the lower wiring 72. Subsequently, wet etching was performed on the Au/Cr film, and thereby the lower wiring 72 having a desired shape was obtained.

Step-b

Next, the interlayer insulating film 14 made of a silicon oxide film with a thickness of 0.1 μm was deposited using RF sputtering.

Step-c

A photoresist pattern for forming the contact holes 142 was prepared on the silicon oxide film deposited in step b, and by using the photoresist pattern as a mask, the interlayer insulating layer 141 was etched to obtain the contract holes 142. For the etching, a reactive ion etching (RIE) method using a CF_4 gas and an H_2 gas was employed.

Step-d

Thereafter, a pattern that was to form the device electrodes 2 and 3 and the device electrode gap L1 was formed by using a photoresist (RD-2000N-41, by Hitachi Chemical Co., Ltd.), and a 50 Å thick Ti layer and a 1000 Å thick Ni layer were sequentially laminated using vacuum deposition. The photoresist pattern was dissolved by using an organic

solvent to lift off the Ni/Ti film. Then, the device electrodes 2 and 3, having a width W of 300 μm, were obtained at a device electrode interval L1 of 3 μm.

Step-e

A photoresist pattern for the upper lines 73 was formed on the electrodes 2 and 3, and a 50 Å thick Ti layer and a 5000 Å thick Au layer were sequentially laminated using vacuum deposition. An unnecessary portion was removed using a lift-off process, and thereby the upper wiring 73 having a desired shape was formed.

Step-f

Fig. 17 is a plan view of part of the mask for the electron emitting portion forming thin film 6 of the electron emitting device used in this step. The mask has a device electrode gap G and an opening near the gap G. By using this mask, a 1000 Å thick Cr film 161 was formed and patterned by vacuum deposition. Then, the organic metal complex (aqueous PA-ME solution) used in Example 4 was overlaid between the device electrodes 2 and 3 using the BJ ink-jet apparatus (BJ-10, by Canon Inc.), and the resultant structure was baked at 300℃ for ten minutes. The thus obtained electron emitting portion forming thin film 6, containing Pd fine particles as the principal element, had a thickness of 100 Å and a sheet resistance of 5 x 10^4 Ω/□. Note that, as is described above, the particulate film in this example is a film that is made of a set of multiple fine particles and can have a microstructure not only in a state where the individual fine particles are dispersed, but also in a state where the fine particles are adjacent to each other or overlap each other (including an island shape). The particle size is a size such that the particle shape can be identified in the above state.

Step-g

The Cr film 161 and the electron emitting portion forming thin film 6 that was baked were etched using an acid etchant, and thereby a desired pattern was formed.

Step-h

A pattern for coating a resist on a portion other than the contact hole 142 portion was formed, and a 50 Å thick Ti layer and a 5000 Å thick Au layer were sequentially laminated using vacuum deposition. An

unnecessary portion was removed by the lift-off process to fill the contact holes 142.

[0178] Through the above described steps, the lower wiring 72, the interlayer insulating layer 141, the upper wiring 73, the device electrodes 2 and 3, the electron emitting portion forming thin film 6, etc., were formed on the substrate 1.

[0179] Next, referring to Figs. 8 and 9, description will be given regarding an example of a display unit that is constituted by the thus manufactured electron source.

[0180] A substrate 71, on which a number of surface conduction electron emitting devices of a plane type were formed through the above described steps, was fixed to a rear plate 81. Then, a face plate 86 (in which a fluorescent film 84 and a metal back 85 were formed on the inner face of a glass substrate 83) was disposed 5mm above the substrate 71 through a support frame 82, and frit glass was coated on the joint portion of the face plate 86, the support frame 82 and the rear plate 81. The resultant structure was sealed by being baked in an ambient atmosphere or in a nitrogen atmosphere at 400 to 500℃ for ten minutes or longer (Fig. 8). The frit glass was also employed to fix the substrate 71 to the rear plate 81. In Fig. 8, reference numeral 74 denotes an electron emitting device; and 72 and 73, X-direction wiring and Y-direction wiring, respectively. The fluorescent film 84, if monochrome, is made only of fluorescent substances; in this example, however, a stripe shape shown in Fig. 9(a) was employed for the fluorescent substances. Black stripes were formed first, and fluorescent substances of each color were coated between the gaps to form the fluorescent film 84. The material used for the black stripes was a material of which the primary element was graphite, which is frequently employed, and the slurry method was employed for the method of coating the fluorescent substances on the glass substrate 83.

[0181] Further, the metal back 85 is generally formed on the inner face of the fluorescent film 84. To manufacture the metal back, a smoothing process (generally called filming) was performed on the inner surface of the fluorescent film 84 that was prepared, and an Al layer was formed using vacuum deposition.

[0182] For the face plate 86, there is a case where a transparent electrode

(not shown) is provided on the outer face of the fluorescent film 84 in order to increase the conductivity of the fluorescent film 84. However, in this example, the transparent electrode was not formed because the sufficient conductivity could be obtained merely by providing the metal back.

[0183] When performing the sealing described above, since the fluorescent substances and the electron emitting devices must be correlated with each other for a color display, satisfactorily accurate alignment was performed.

[0184] The atmosphere in the thus obtained glass container (outer case) was exhausted through an exhaust pipe (not shown) by a vacuum pump until an appropriate vacuum level was obtained. Then, a voltage was applied between the electrodes 2 and 3 of the electron emitting devices through outer terminals Dox1 to Doxm and Doy1 to Doyn, and the electroforming process was performed on the conductive film 6 to obtain an electron emitting portion 5. The voltage waveform in the electroforming process is shown in Fig. 4.

[0185] In Fig. 4, T1 and T2 represent the pulse width and the pulse interval of the voltage waveform. In this example, T1 was set to 1 m second; T2 was set to 10 m seconds; a peak value (peak voltage in the electroforming process) of the triangular wave was set to 5 V; and the electroforming process was performed for sixty seconds in a vacuum atmosphere of about 1 x 10^{-6} Torr.

[0186] The thus obtained electron emitting portion 5 was in a state where the fine particles containing palladium as the primary element were dispersed, and the average size of the fine particles was 30 Å.

[0187] Subsequently, the exhaust pipe (not shown) was heated by a gas burner in a vacuum level of about 10^{-6} Torr to weld, and thereby the outer case was sealed.

[0188] Finally, the gettering process was performed to maintain the vacuum level after the sealing. For this process, immediately before the sealing, a getter disposed at a predetermined position (not shown) in the image forming apparatus was heated using a method such as a high-frequency heating method, and thereby a deposition film was formed. The getter contained Ba and the like as primary elements.

[0189] In the thus completed image display unit according to the present invention, signal generation means (not shown) applied a scan signal and a

modulation signal to each electron emitting device through the outer terminals Dox1 to Doxm and Doy1 to Doyn to permit the devices to emit electrons. Upon the application of a high voltage of several kV or greater to the metal back 85 through the high-voltage terminal Hv, the electron beams were accelerated and collided with the fluorescent film 84, which was thereby excited and emitted light. In this manner, an image was displayed.

[0190] Further, in order to understand the characteristic of the plane type electron emitting device that was obtained through the above described steps, a standard comparison sample having the same L1, W and W' as those of the plane type electron emitting device in Fig. 1 was simultaneously manufactured. The electron emission characteristic of this sample was measured by using the measurement and evaluation apparatus shown in Fig. 3. Note that, as the measurement conditions for the comparison sample, the distance between the anode electrode and the electron emitting device was set to 4 mm; the potential of the anode electrode was set to 1 kV; and, the vacuum level in the vacuum device at the time of measuring the electron emission characteristic was set to 1×10^{-6} Torr.

[0191] A device voltage was applied to the electrodes 2 and 3, and the device current If and the emitted current Ie at that time were measured. Then, the current-voltage characteristic shown in Fig. 5 was obtained. According to the device obtained in this example, the emitted current Ie was sharply increased at a device voltage of about 8 V. At a device voltage of 16 V, the device current If was 2.2 mA, and the emitted current Ie was 1.1 μA. The electron emission efficiency η = Ie/If (%) was 0.05%.

[0192]

[Advantages Of The Invention]

Since the droplets of the first electron emitting portion forming material of the present invention do not contain an ion material, such as a metallic salt, a constant pattern can be formed on the substrate or the electrode without being occasionally affected by environmental conditions, such as the temperature and humidity at the time of manufacture. By employing either one of the two types of formation methods, in which the droplets of the second electron emitting portion forming material that contains a metallic salt solution as a primary element are ejected and in

which the immersing process is performed using the solution of the second electron emitting portion forming material, the stability can be improved for the storage of the solution and for the ink-jet ejection.

[0193] The resultant structure is baked in an appropriate atmosphere to form the electron emitting portion forming thin film 2. The repeatability, for example, of the shape and the characteristic of the thin film 2 can be improved.

[Brief Description Of The Drawings]

[Fig. 1] Figs. 1(a) and 1(b) are a schematic plan view and a sectional view, respectively, showing the configuration of a basic surface conduction type electron emitting device according to the present invention.

[Fig. 2] Figs. 2(a) and 2(b) are schematic sectional views showing a method for manufacturing a preferred basic surface conduction type electron emitting device of the present invention.

[Fig. 3] Fig. 3 is a schematic diagram of a measurement evaluation apparatus for measuring an electron emission characteristic.

[Fig. 4] Figs. 4(a) and 4(b) are examples of voltage waveforms of preferred electroforming of the present invention.

[Fig. 5] Fig. 5 is a typical example of the relationships between an emitted current Ie and a device voltage Vf, and a device current If and the device voltage Vf of the preferred surface conduction type electron emitting device of the present invention.

[Fig. 6] Fig. 6 is a schematic diagram showing the structure of the preferred basic surface conductive type electron emitting device for the present invention.

[Fig. 7] Fig. 7 is a schematic diagram of an electron source having a simple matrix configuration.

[Fig. 8] Fig. 8 is a schematic diagram showing the structure of a display panel of an image forming apparatus.

[Fig. 9] Fig. 9(a) and 9(b) are examples of a fluorescent film.

[Fig. 10] Fig. 10 is a block diagram showing an example driving circuit which causes an image forming apparatus to present a display in accordance with an NTSC television signal.

[Fig. 11] Fig. 11 is an example of an electron source having a ladder-shaped configuration.

[Fig. 12] Fig. 12 is a schematic diagram of the display panel of the image forming apparatus.
[Fig. 13] Fig. 13 is a plan view showing part of the electron source of the image forming apparatus.
[Fig. 14] Fig. 14 is a sectional view taken along the A-A' line in Fig. 13.
[Fig. 15] Figs. 15(a) to 15(d) are diagrams showing the first half of a process of manufacturing an electron source of the image forming apparatus.
[Fig. 16] Figs. 16(e) to 16(h) are diagrams showing the second half of the process of manufacturing the electron source of the image forming apparatus.
[Fig. 17] Fig. 17 is a plan view showing part of a mask for an electron emitting portion forming thin film 6 for an electron emitting device.
[Fig. 18] Fig. 18 is a diagram for explaining the structure of a conventional surface conduction type electron emitting device.
[Explanation of the Reference Numerals]
1: substrate
6: electron emitting portion forming thin film
5: electron emitting portion
4: conductive thin film
2, 3: device electrode
30: ammeter for measuring a device current If that flows across the conductive thin film 4 located between the device electrodes 2 and 3
31: power source for applying a device voltage Vf to an electron emitting device
33: high-voltage power source for applying a voltage to an anode electrode 34
34: anode electrode for capturing an emitted current Ie which is emitted by the electron emitting portion of the device
32: ammeter for measuring the emitted current Ie which is emitted by the electron emitting portion of the device
35: vacuum container
61: stepped portion
71: electron source substrate

72: X-direction wiring
73: Y-direction wiring
74: surface conduction type electron emitting device
75: connection line
81: rear plate
82: support frame
83: glass substrate
84: fluorescent film
85: metal back
86: face plate
87: high-voltage terminal
88: outer case
91: black conductive material
92: fluorescent substance
101: display panel
102: scan circuit
103: control circuit
104: shift register
105: line memory
106: sync signal separation circuit
107: modulation signal generator
Vx and Va: direct-current voltage power sources
110: electron source substrate
111: electron emitting device
112: Dx1 to Dx10: common wires for wiring the electron emitting devices
120: grid electrode
121: through hole for passing electrons
122: outer terminals Dox1, Dox2, ... and Doxm
123: outer terminals G1, G2, ... and Gn connected to the grid electrodes 120
124: electron source substrate
141: interlayer insulating layer
142: contact hole
161: Cr f

[Fig. 4]

FORMING VOLTAGE

TIME

FORMING VOLTAGE

TIME

[Fig. 5]

DEVICE CURRENT If

EMITTED CURRENT Ie

DEVICE VOLTAGE Vf

[Fig. 6]

1: SUBSTRATE

2: DEVICE ELECTRODE

3: DEVICE ELECTRODE

4: THIN FILM

5: ELECTRON EMITTING PORTION

61: STEPPED PORTION

[Fig. 8]

HIGH-VOLTAGE TERMINAL Hv

[Fig. 9]

STRIPE

91: BLACK CONDUCTIVE MATERIAL

92: FLUORESCENT SUBSTANCE

MATRIX

91: BLACK CONDUCTIVE MATERIAL

92: FLUORESCENT SUBSTANCE

[Fig. 10]

NTSC SIGNAL

[Fig. 14]

A-A' CROSS SECTIONAL VIEW

FIG.1

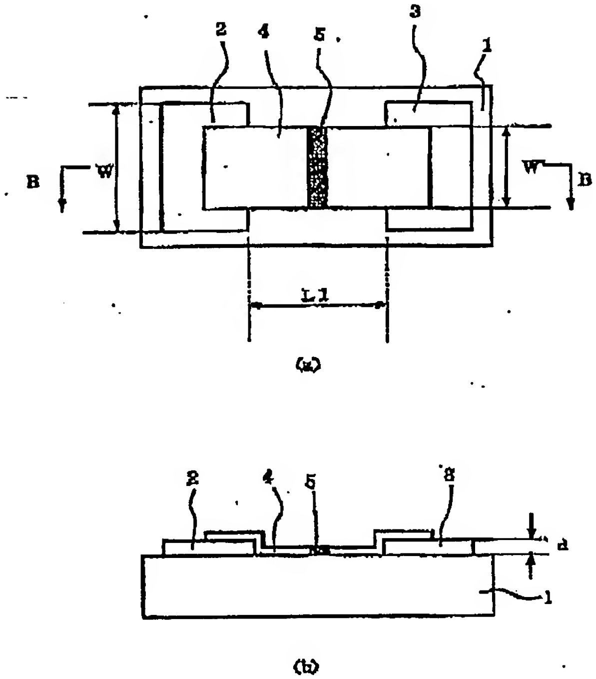


FIG.2

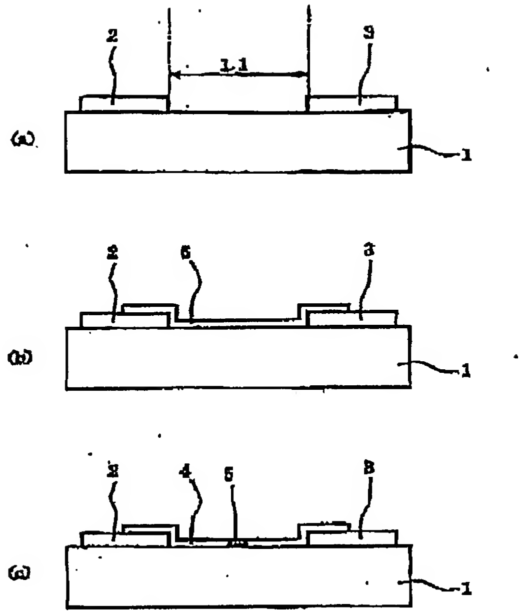


FIG.5

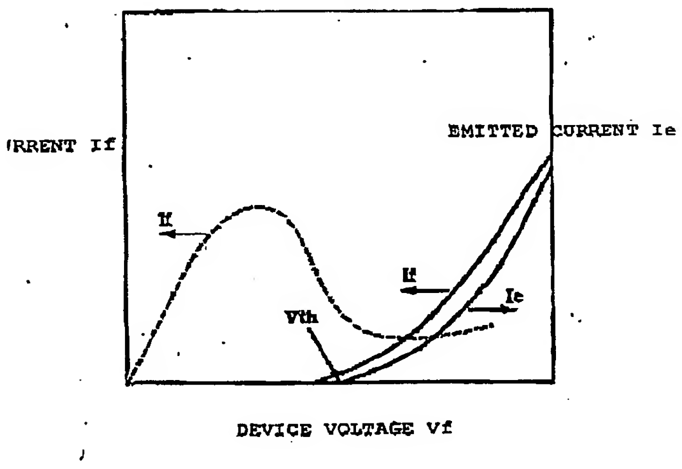


FIG.3

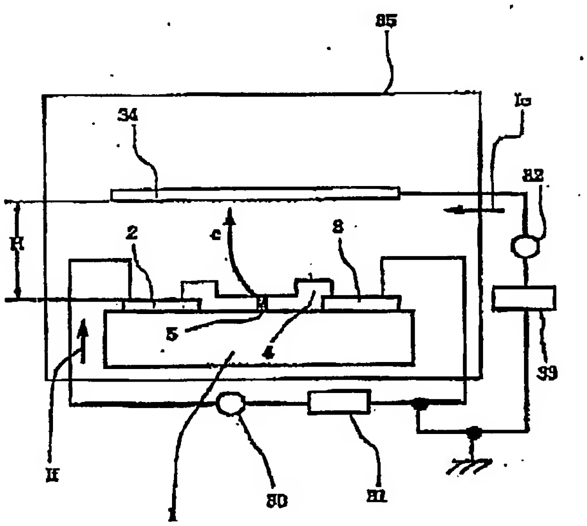


FIG.4

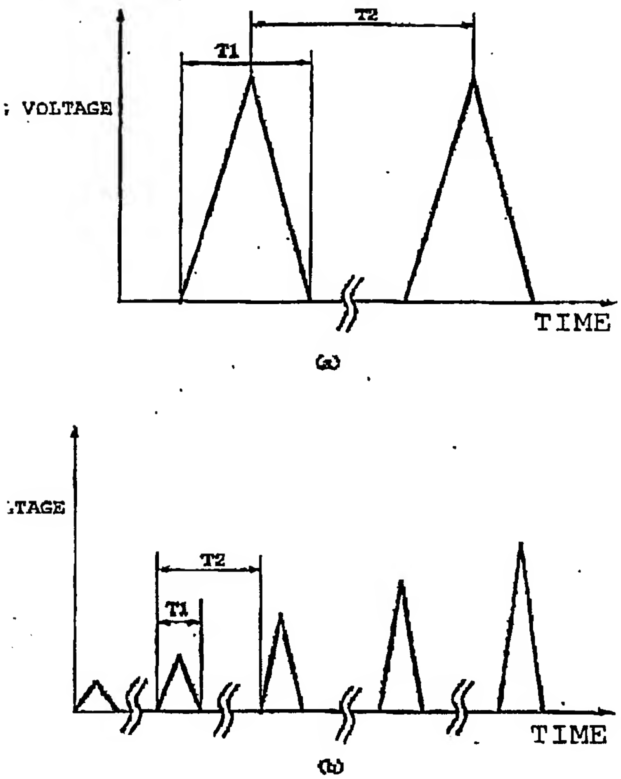


FIG.6

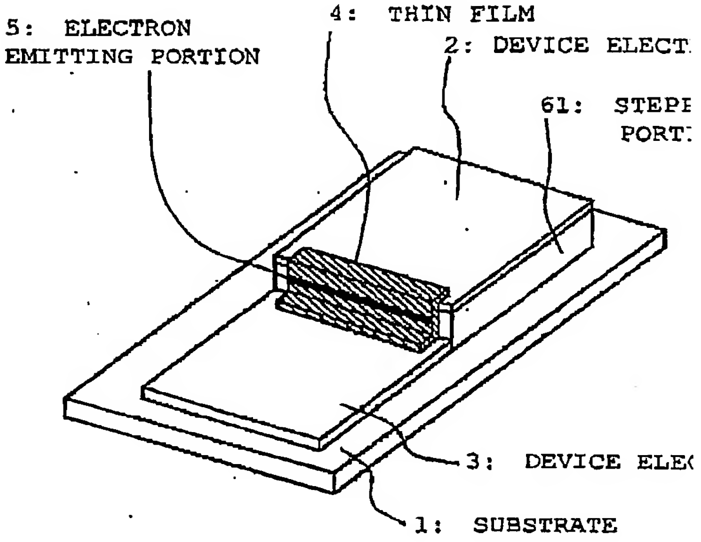


FIG.7

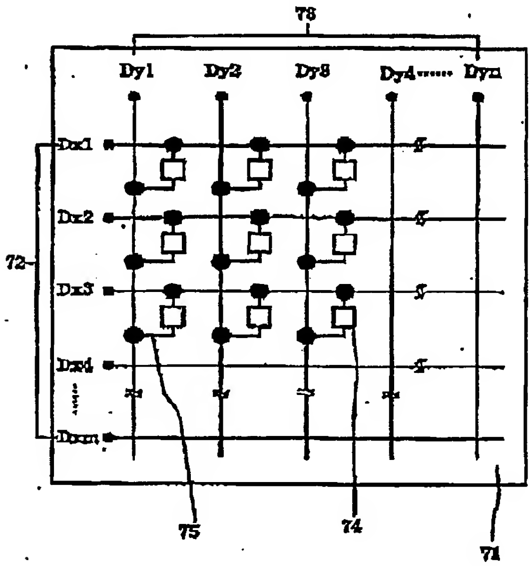


FIG.9

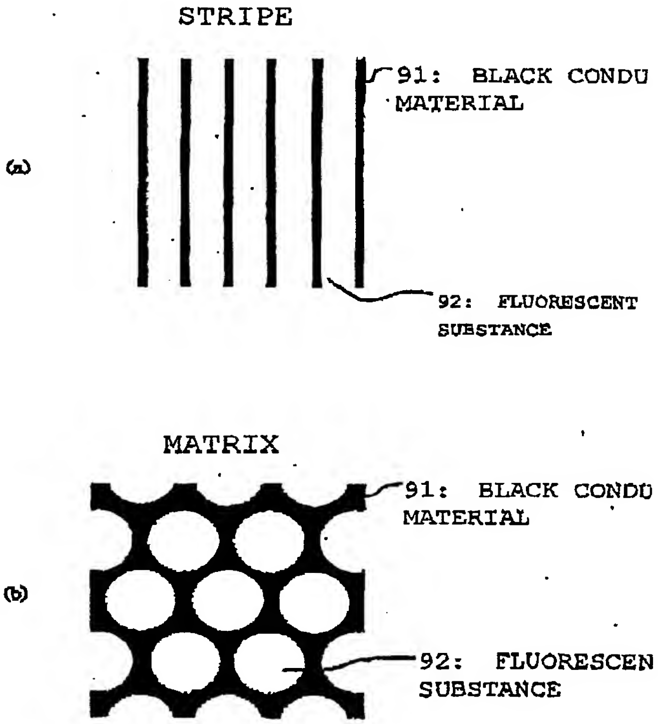


FIG.8

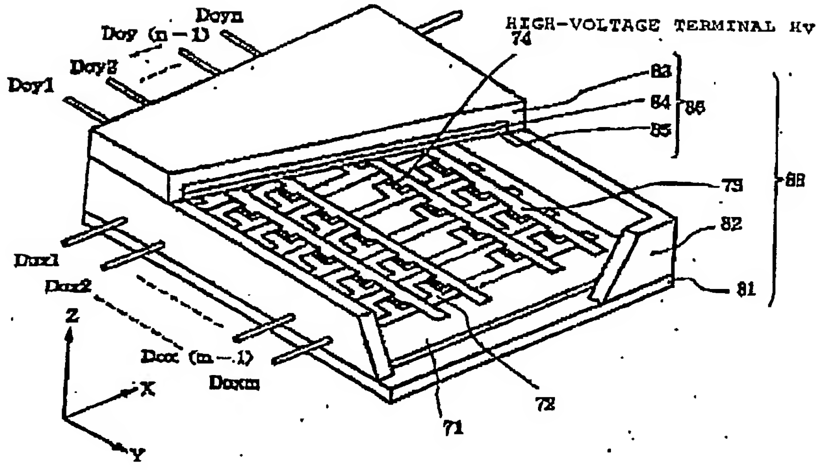


FIG.17

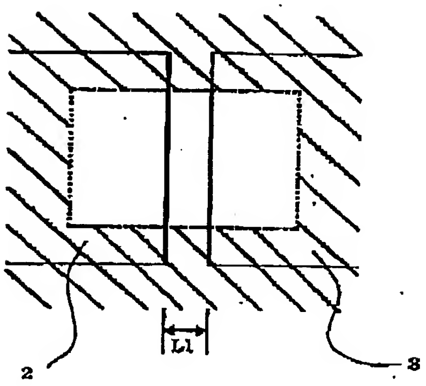


FIG.10

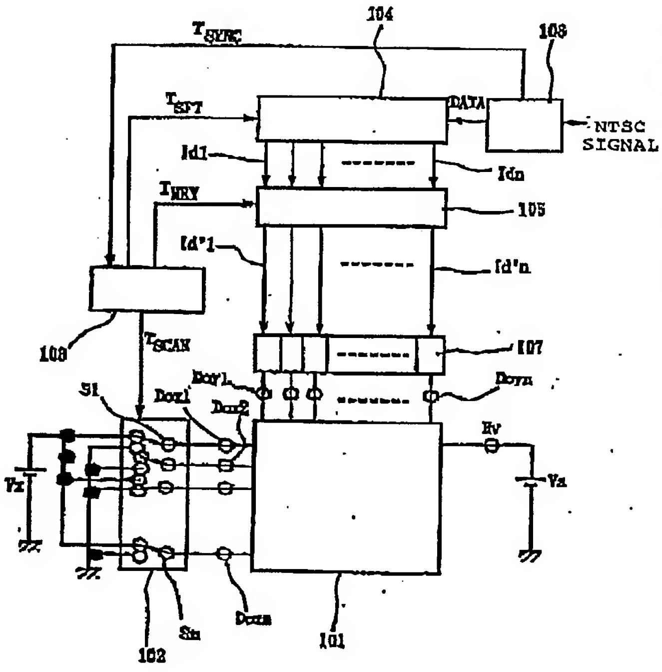


FIG.11

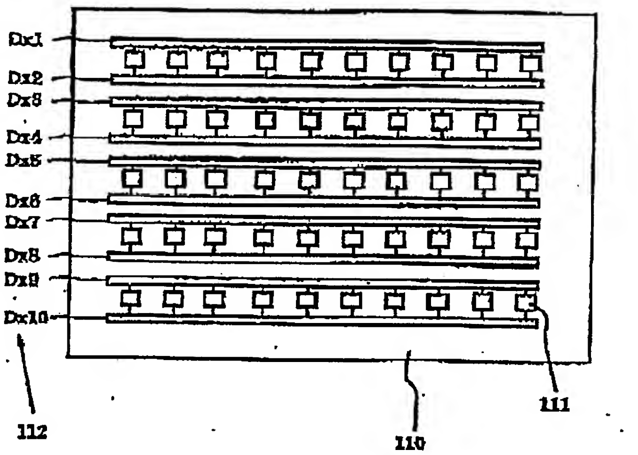
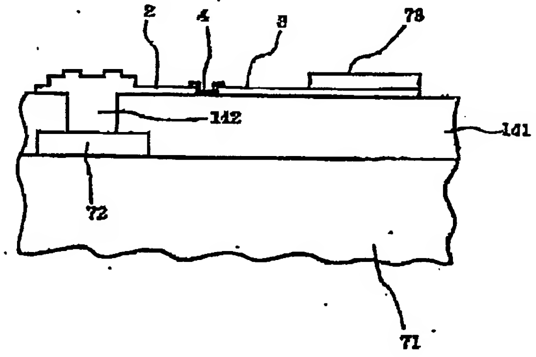


FIG.14



A-A' CROSS SECTIONAL VIEW

FIG.12

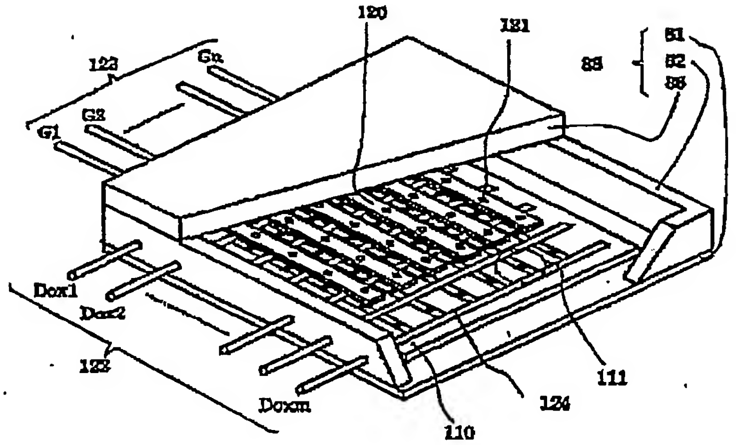


FIG.13

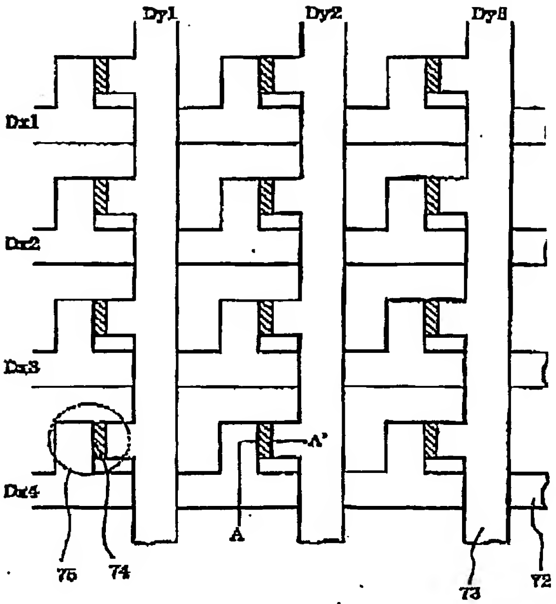


FIG.15

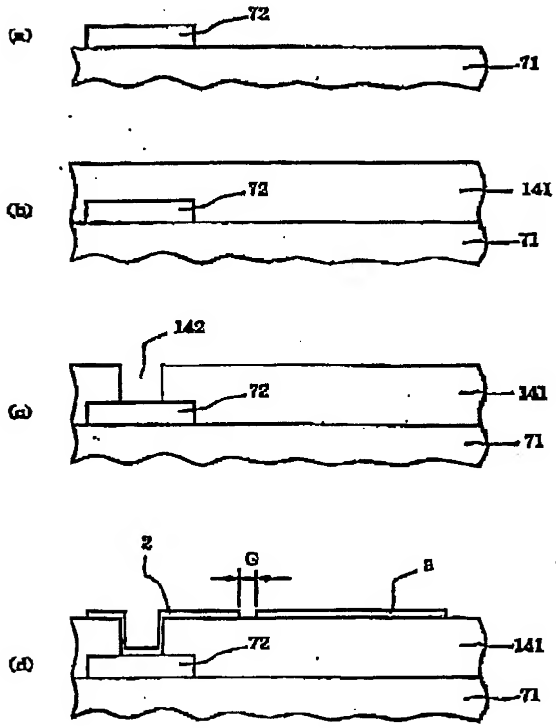


FIG.16

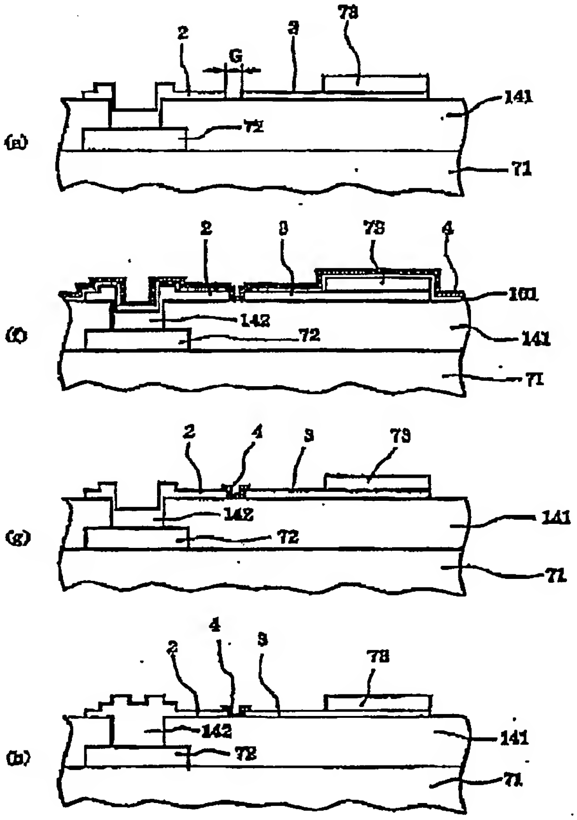
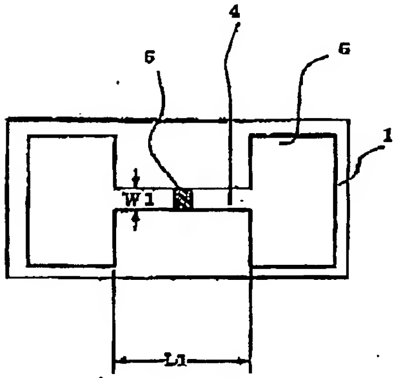



FIG.18